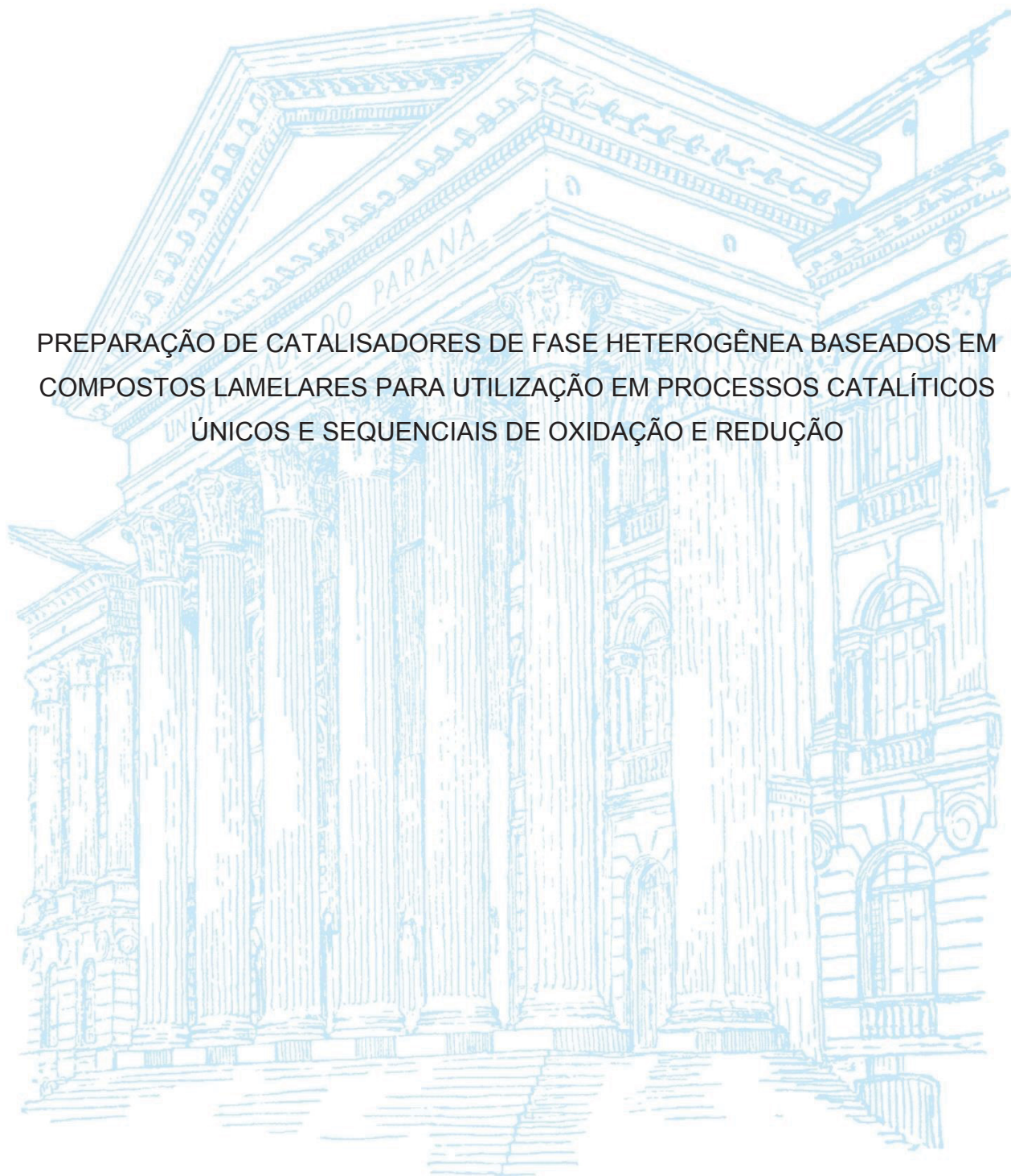


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CHARLES CARVALHO

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE FASE HETEROGÊNEA BASEADOS EM  
COMPOSTOS LAMELARES PARA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS CATALÍTICOS  
ÚNICOS E SEQUENCIAIS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO



CURITIBA

2020

---

CHARLES CARVALHO

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE FASE HETEROGÊNEA BASEADOS EM  
COMPOSTOS LAMELARES PARA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS CATALÍTICOS  
ÚNICOS E SEQUENCIAIS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

Tese apresentada como requisito parcial  
à obtenção do grau de Doutor em  
Química - Área de concentração: Química  
Inorgânica do Curso de Pós-Graduação  
em Química, Setor de Ciências Exatas,  
Departamento de Química da  
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dr. Shirley Nakagaki (UFPR)

CURITIBA  
2020

---

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

C331p      Carvalho, Charles  
Preparação de catalisadores de fase heterogênea baseados em compostos lamelares para utilização em processos catalíticos únicos e sequenciais de oxidação e redução [recurso eletrônico] Charles Carvalho. – Curitiba, 2020.  
  
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.  
  
Orientadora: Shirley Nakagaki.  
  
1. Catálise. 2. Catálise heterogênea. 3. Oxidação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Nakagaki, Shirley. III. Título.

CDD: 541.395

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **CHARLES CARVALHO** intitulada: **PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE FASE HETEROGÊNEA BASEADOS EM COMPOSTOS LAMELARES PARA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS CATALÍTICOS ÚNICOS E SEQUENCIAIS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO**, sob orientação da Profa. Dra. SHIRLEY NAKAGAKI, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Março de 2020.

SHIRLEY NAKAGAKI  
Presidente da Banca Examinadora

KELLY APARECIDA DIAS DE FREITAS CASTRO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

FÁBIO SOUZA NUNES  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

GUILHERME SIPPEL MACHADO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

FERNANDO WYPYCH  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

## **AGRADECIMENTOS**

À Prof. Dr. Shirley Nakagaki desde o início por ter me recebido no grupo e principalmente pela oportunidade em desenvolver esse trabalho sob sua orientação. Agradeço o apoio, incentivo, confiança, paciência, por ter me guiado no desenvolvimento deste trabalho. Muito Obrigado!

Ao Prof. Dr. Claude Forano por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa durante o período de doutorado sanduíche, pelas excelentes contribuições para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro por ter aceitado participar da banca de qualificação, pelas excelentes contribuições.

À Prof. Dr. Giovana Gioppo Nunes por ter aceitado participar da banca de qualificação, pelas excelentes contribuições.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych por ter aceitado participar da banca de qualificação e de defesa de tese, pelas excelentes sugestões e contribuições para a finalização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Fabio Souza Nunes por ter aceitado participar da banca de defesa desta tese.

Ao Prof. Dr. Guilherme Sippel Machado por ter aceitado participar da banca de defesa desta tese.

À Dr. Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro por ter aceitado participar da banca de defesa desta tese.

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa do Laboratório de Bioinorgânica e Catálise: Renaldo, Everton, João, Murilo, Carol Geovana, Gabriela, Ana, e em especial a Carol Terzi por ter contribuído grandemente no desenvolvimento e finalização do Capítulo 2 desta tese.

A todos os integrantes e ex-integrantes do Laboratório de Bioinorgânica e Catálise pela convivência durante todos esses 6 anos de laboratório.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas análises de microscopia eletônica e Raman.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, Fundação Araucária pelo apoio financeiro, especialmente à CAPES, pela bolsa de estudos concedida para a realização deste trabalho aqui no Brasil e para o desenvolvimento do trabalho realizado na França.

---

## RESUMO

Nesse trabalho foram preparados diferentes compostos baseados na imobilização de espécies catalíticas tais como metaloporfirinas e íons tungstato ou molibdato em hidróxidos duplos lamelares (HDL). Esses sólidos foram caracterizados por diferentes técnicas e investigados como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano e/ou na reação de redução *Meerwein-Ponndorf-Verley* (MPV) da cicloexanona ao álcool correspondente, visando sua aplicação como catalisadores na reação sequencial Tandem Assistida. Além disso, foram realizados cálculos teóricos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) visando avaliar se a natureza do contra-cátion ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$ ) tem influência na atividade catalítica da metaloporfirina imobilizada no HDL. Os resultados dos cálculos teóricos mostraram que a presença do íon  $\text{H}^+$  como contra-cátion na porfirina pode levar a melhores resultados catalíticos. Os dados obtidos pelo cálculo teórico foram confirmados pelos resultados experimentais obtidos, onde observou-se que o sólido no qual a metaloporfirina continha  $\text{H}^+$  como contra-cátions foi o catalisador mais eficiente para essa reação de oxidação do cicloexano. Os sólidos onde foram imobilizados os íons tungstato ou molibdato também foram investigados como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano. Os resultados catalíticos obtidos mostraram que esses sólidos são capazes de promover a oxidação do cicloexano aos produtos álcool e cetona, e que, portanto, podem ser candidatos promissores como catalisadores para essa reação. Além disso, esses sólidos foram avaliados quanto a sua capacidade de promover a reação de redução MPV entre cicloexanona e isopropanol. Os resultados obtidos para essa reação sugerem que esses sólidos também podem promover a reação de redução da cicloexanona a cicloexanol na presença de isopropanol como doador de hidrogênio. Tendo em vista os bons resultados preliminarmente obtidos tanto na reação de oxidação do cicloexano, quanto na reação de redução MPV, buscou-se otimizar as condições de reação, tanto do ponto de vista da natureza do catalisador quanto das espécies catalíticas envolvidas, visando a aplicação desses catalisadores em reações sequenciais Tandem assistida. Quando o sólido **ZA-W1** foi utilizado como catalisador na reação de oxidação do cicloexano em condições otimizadas o resultado obtido foi surpreendente com conversão de aproximadamente 8%. Esse resultado confirmou que esse é um catalisador muito eficiente para essa reação nas condições estudadas. Além disso, foi possível inferir sobre a natureza da espécie catalítica para esse catalisador como sendo baseada na formação de peroxo-complexos oriundos da interação do oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  com os íons tungstato ou molibdato na superfície do sólido. Contudo, os sólidos que continham os íons molibdato não foram ativos para essa reação, principalmente por promoverem a rápida decomposição do oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O sólido **ZA-W1** também foi utilizado como catalisador na reação de redução da cicloexanona a cicloexanol. Observou-se que mesmo na presença do oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio de reação, o produto da reação de redução cicloexanol foi obtido. Esse resultado é promissor, mostrando que o sólido sintetizado pode ser investigado como catalisador de fase heterogênea na reação sequencial Tandem assistida, onde a primeira etapa da reação é a oxidação do cicloexano levando a formação do cicloexanol e cicloexanona, seguido pela redução da cicloexanona formada na primeira etapa em cicloexanol após a adição de isopropanol como doador de hidrogênio.

**Palavras-chave:** Porfirina; Catálise; Oxidação; Redução MPV, Hidróxido duplo lamelar; Molibdato; Tungstato; Catálise heterogênea; Tandem Assistida; DFT (Teoria do Funcional da Densidade).

---



## ABSTRACT

In this work different compounds based on the immobilization of catalytic species such as metalloporphyrins and tungstate or molybdate ions in layered double hydroxides (LDH) were prepared. These solids were characterized by several techniques and studied as catalysts to the cyclohexane oxidation and/or Meerwein-Ponndorf-Verley reduction (MPV) of the cyclohexanone aiming their application in Assisted Tandem reaction. Furthermore, theoretical calculations based on the Density Functional Theory (DFT) were made aiming to evaluate if the counterion ( $\text{Na}^+$  or  $\text{H}^+$ ) influences the catalytic activity of the metalloporphyrin immobilized on LDH. The results showed that  $\text{H}^+$  leads to better catalytic results and this data posteriorly corroborated the experimental results. The solids containing tungstate and molybdate ions were also investigated in the cyclohexane oxidation reaction. The catalytic results obtained showed that the solids can promote the cyclohexane oxidation to the correspondent alcohol and ketone and can be considered as promising candidates for this reaction. Besides that, these solids were evaluated as catalyst in the MPV reduction of cyclohexanone by isopropanol. The catalytic results showed that these solids can also be applied as MPV reduction catalysts. Based on the obtained results in the oxidation reactions, an optimization of the conditions was proposed. When the solid **ZA-W1** was applied as catalyst under the optimized conditions a conversion result of approximately 8% was achieved. This result confirms the efficiency of the obtained solid as catalyst in the studied conditions. Besides that, it was possible to have an insight about the involved catalytic species based on the formation of peroxo-complexes originated from the interaction of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  with the tungstate or molybdates ions in the LDH surface. However, the solids containing molybdate did not showed any activity to the desired reaction and caused quick decomposition of the  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The solid **ZA-W1** was also employed as catalyst to the MPV reduction reaction of cyclohexanone to cyclohexanol, and even in the presence of an oxidant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) the cyclohexanol was obtained, showing another promising feature to the use of this solid as heterogeneous catalyst in an Assisted Tandem reaction where the first step consist from the oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone followed by the reduction of the cyclohexanone previously generated after the addition of isopropanol to serve as hydrogen donor.

**Keywords:** Porphyrin; Catalysis; Oxidation; MPV Reduction, Layered Double Hydroxide (LDH); Molybdate; Tungstate; Heterogeneous Catalysis; Assisted Tandem; Density Functional Theory (DFT).

---

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO COMPLEXO DE FERRO(III) DA PROTOPORFIRINA IX.....	2
FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE PARTE DA REAÇÃO DE REDUÇÃO MPV CATALISADA POR ALCÓXIDO DE ALUMÍNIO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [46]. .	5
FIGURA 3. PROPOSTA DE REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE PARTE DA REAÇÃO DE REDUÇÃO MPV CATALISADA POR SÓLIDO BASEADO EM ÓXIDO METÁLICO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [50]. .....	6
FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA REAÇÃO CATALÍTICA DO TIPO TANDEM ASSISTIDA [31]. .....	7
FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA BRUCITA. A) VISÃO AO LONGO DO EIXO A E B) VISÃO AO LONGO DO EIXO C [62]. .....	10
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO DA METALOPORFIRINA MESO-TETRAKIS( <i>P</i> -SULFONATOFENILPORFIRINA) - [Fe(TSPP)Na <sub>4</sub> )]Cl ONDE X = ÍONS DE Na <sup>+</sup> OU DE H <sup>+</sup> . 18	
Figura 7. REAÇÃO GERAL DE DECOMPOSIÇÃO DA UREIA EM SOLUÇÃO AQUOSA E GERAÇÃO DE ÍONS HODROXILA E SÍNTESE DO HDL [68]. .....	19
FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA FERROPORFIRINA [Fe(TSPP)Na <sub>4</sub> )]Cl PREPARADA. ....	20
FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS METALOPORFIRINAS FeP1 E FeP2 (ONDE COL REPRESENTA O PROCESSO DE ELUIÇÃO DA FeP1 PELA COLUMNA CROMATOGRÁFICA). ....	21
FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO UTILIZANDO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> COMO OXIDANTE. ....	22
FIGURA 11. REPRESENTAÇÃO DOS MODELOS DE SLAB PROPOSTOS: (A) MODELO DE SUPERFÍCIE Zn <sub>2</sub> Al-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (DIPOLO DE CARGA LÍQUIDO NÃO ELIMINADO), (B) MODELO DE SUPERFÍCIE Zn <sub>2</sub> Al-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (DIPOLO DE CARGA LÍQUIDO ELIMINADO) E (C) MODELO FINAL DE FeP2-HDL. OS VETORES CELULARES FORAM OMITOS PARA SIMPLIFICAR A VISUALIZAÇÃO. ....	23
FIGURA 12. ESPECTRO DE UVVIS DA PORFIRINA BASE LIVRE [H <sub>2</sub> (TSPP)Na <sub>4</sub> ] EM SOLUÇÃO AQUOSA. ....	27
FIGURA 13. ESPECTRO DE UVVIS DA FERROPORFIRINA [Fe(TSPP)Na <sub>4</sub> )]Cl EM DMF ANTES DO PROCEDIMENTO DE PURIFICAÇÃO. ....	27
FIGURA 14. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM DÍMERO FORMADO POR MEIO DA FORMAÇÃO DE LIGAÇÃO $\mu$ -OXO ENTRE METALOPORFIRINAS EM SOLUÇÃO. ....	28

---



FIGURA 15. ESPECTRO QUALITATIVO DE UVVIS DA FERROPORFIRINA [Fe(TSPP)Na <sub>4</sub> ]Cl EM H <sub>2</sub> O APÓS PURIFICAÇÃO EM COLUNA CROMATOGRÁFICA COM FASE ESTACIONÁRIA SEPHADEX ELUIDA COM ÁGUA DESIONIZADA. ....	29
FIGURA 16. ESPECTRO ELETRÔNICO QUALITATIVO DAS PORFIRINAS BASE LIVRE EM SOLUÇÃO AQUOSA: P1 - [H <sub>2</sub> (TSPP)Na <sub>4</sub> ] (A) E P2 – [H <sub>2</sub> (TSPP)H <sub>4</sub> ] (B). ....	30
FIGURA 17. REPRESENTAÇÃO DA FORMAÇÃO DE AGREGADOS DO TIPO J (A DIREITA). A FORMAÇÃO DO CENTRO CATIÔNICO PELA PROTONAÇÃO DOS ÁTOMOS DE NITROGÊNIO PIRRÓLICOS (FIGURA A ESQUERDA, PROTONAÇÃO EXTRA EM VERMELHO) LEVA A INTERAÇÕES ELETROSTÁTICAS ENTRE AS MOLÉCULAS DE PORFIRINA EM SOLUÇÃO, PROMOVENDO À FORMAÇÃO DE AGREGADOS. ....	31
FIGURA 18. ESPECTRO QUALITATIVO DE UVVIS DAS SOLUÇÕES DE FERROPORFIRINAS EM METANOL: FeP1 – [Fe(TSPP)Na <sub>4</sub> ]Cl E FeP2 – [Fe(TSPP)H <sub>4</sub> ]Cl. ....	32
FIGURA 19. ESPECTROS QUALITATIVOS DE UVVIS DE AMOSTRA SÓLIDA: (A) HDL, (B) FeP1-HDL E (C) FeP2-HDL. ....	34
FIGURA 20. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS. ....	35
FIGURA 21. (A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PRODUÇÃO DA ESPÉCIE CATALÍTICA ATIVA FERRIL PORFIRINA $\pi$ -CÁTION PELA REACAO DE UMA FERROPORFIRINA E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO [101] PARA POSTERIOR REAÇÃO (B) COM UM SUBSTRATO (R-C-R) LEVANDO A PRODUÇÃO DE ÁLCOOL E CETONA [108,109].....	39
FIGURA 22. ENERGIA RELATIVA (kJ MOL <sup>-1</sup> ) DE FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES OXOFERROPORFIRINA CALCULADOS POR DFT. A) FeP1-HDL E B) FeP2-HDL [74]. ...	41
FIGURA 23. DIFERENÇA DE DENSIDADE DE CARGA ENTRE AS METALOPORFIRINAS ANIÔNICAS COM CONTRA ÍONS Na <sup>+</sup> (A – FeP1) E COM CONTRA ÍONS H <sup>+</sup> (B – FeP2). OS LÓBULOS VERMELHOS INDICAM EXCESSO DE DENSIDADE DE CARGA. OS LÓBULOS EM AZUL INDICAM UM DÉFICIT DE DENSIDADE DE CARGA [74].....	42
FIGURA 24. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY (MPV) ENTRE CICLOEXANONA E ISOPROPANOL. CAT = CATALISADOR. ....	49
FIGURA 25. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS: A) HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> B) HDL-Mo E C) HDL-W. ....	53
FIGURA 26. ESPECTROS RAMAN DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HDL-Mo E HDL-W.....	54
FIGURA 27. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO HDL-W. ....	55

FIGURA 28. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO SÓLIDO HDL-Mo. ....	56
FIGURA 29. REAÇÃO DE REDUÇÃO <i>MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY</i> (MPV) UTILIZANDO COMO CATALISADOR DE FASE HETEROGÊNEA OS SÓLIDOS HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HDL-W E HDL-Mo. CONDIÇÕES DE REAÇÃO: 10% m/m (25 mg) CATALISADOR, RELAÇÃO EM QUANTIDADE DE MATÉRIA CICLOEXANONA/ISOPROPANOL 1:2 - 2,5 mmol CICLOEXANONA E 4,1 mmol ISOPROPANOL. ....	57
FIGURA 30. REAÇÃO DE REDUÇÃO <i>MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY</i> (MPV) UTILIZANDO COMO CATALISADOR OS SÓLIDOS HDL-W E HDL-Mo e O SÓLIDO HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> NA REAÇÃO CONTROLE. CONDIÇÃO DE REAÇÃO: VARIAÇÃO NA QUANTIDADE DE CATALISADOR 10% m/m (25 mg), 20% m/m (50 mg) E 40% m/m (100 mg); RELAÇÃO EM QUANTIDADE DE MATÉRIA CICLOEXANONA/ISOPROPANOL 1:2 - 2,5 mmol CICLOEXANONA E 4,1 mmol DE ISOPROPANOL. ....	59
FIGURA 31. REAÇÃO DE REDUÇÃO <i>MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY</i> (MPV) UTILIZANDO COMO CATALISADOR OS SÓLIDOS HDL-W E HDL-Mo BEM COMO O SÓLIDO HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> NA REAÇÃO CONTROLE. CONDIÇÃO DE REAÇÃO: 20% m/m CATALISADOR E VARIAÇÃO NA RELAÇÃO DE QUANTIDADE DE MATÉRIA CICLOEXANONA/ISOPROPANOL 1:10 - 2,5 mmol CICLOEXANONA E 25 mmol DE ISOPROPANOL.....	60
FIGURA 32. GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O SÓLIDO HDL-W. RELAÇÃO ENTRE TEMPO DE REAÇÃO E TEMPERATURA. ....	62
FIGURA 33. GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O SÓLIDO HDL-W. RELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA E QUANTIDADE DE CATALISADOR.....	63
FIGURA 34. GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O SÓLIDO HDL-W. RELAÇÃO ENTRE TEMPO E QUANTIDADE DE CATALISADOR.....	64
FIGURA 35. GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O SÓLIDO HDL-Mo. RELAÇÃO ENTRE TEMPO DE REAÇÃO E TEMPERATURA. ....	65
FIGURA 36. GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O SÓLIDO HDL-Mo. RELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA E QUANTIDADE DE CATALISADOR.....	65
FIGURA 37. GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O SÓLIDO HDL-Mo. RELAÇÃO ENTRE TEMPO E QUANTIDADE DE CATALISADOR.....	66
FIGURA 38. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS ETAPAS DA REAÇÃO TANDEM ASSISTIDA. 1ª ETAPA – REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO. 2ª ETAPA – REAÇÃO DE REDUÇÃO MPV (CAT = CATALISADOR). ....	68
FIGURA 39. RESULTADOS DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO POR H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> UTILIZANDO COMO CATALISADOR OS SÓLIDOS HDL-W E HDL-Mo BEM COMO O SÓLIDO HDL-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NAS REAÇÕES CONTROLE. ....	69

---

FIGURA 40. PROPOSTA DE ESQUEMA DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO CATALISADA POR ÍONS TUNGSTATO OU MOLIBDATO – $M = WO_4^{2-}$ OU $MoO_4^{2-}$ BASEADO NO TRABALHO DE SHELDON E COLABORADORES [119].	69
FIGURA 41. REAÇÕES DE DESCARBONATAÇÃO DE HDL BASEADO NA ACIDIFICAÇÃO CONTROLADA DO MEIO DE REAÇÃO [122].	79
FIGURA 42. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS ANTES DO PROCESSO DE DESINTERCALAÇÃO DOS ÍONS CARBONATO (DIFRATOGRAMAS A PARA O SÓLIDO ZA-1 E C PARA O SÓLIDO MA-1) E DEPOIS DO PROCESSO DE DESINTERCALAÇÃO (DIFRATOGRAMAS B PARA O SÓLIDO ZA-CI E D PARA O SÓLIDO MA-CI).	79
FIGURA 43. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓS DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS ANTES DA INTERCALAÇÃO DOS ÍONS DE INTERESSE TUNGSTATO $WO_4^{2-}$ E MOLIBDATO $MoO_4^{2-}$ (DIFRATOGRAMAS A E D) E APÓS O PROCESSO DE INTERCALAÇÃO DESSES ÍONS (DIFRATOGRAMAS B E C PARA O HDL DE ZINCO/ALUMÍNIO E E E F PARA O HDL DE MAGNÉSIO/ALUMÍNIO).	82
FIGURA 44. ESPECTROS VIBRACIONAIS RAMAN PARA DOS SÓLIDOS PREPARADOS ANTES (ESPECTROS A PARA O SÓLIDO ZA-CI E D PARA O SÓLIDO MA-CI) E APÓS O PROCESSO DE TROCA IÔNICA (ESPECTRO B PARA O SÓLIDO ZA-W1, C PARA O SÓLIDO ZA-Mo1, ESPECTRO E PARA O SÓLIDO MA-W1 E F PARA O SÓLIDO MA-Mo1).	86
FIGURA 45. ESPECTROS ELETRÔNICOS DE UVVIS EXPERIMENTAIS (LINHA AZUL) E SUAS RESPECTIVAS TENTATIVAS DE DECONVOLUÇÃO (LINHAS CINZAS E A SOMA REULTANTE NA LINHA VERMELHA) DOS SÓLIDOS MA-W1 (A), MA-Mo1 (B), ZA-W1 (C) E ZA-Mo1 (D).	87
FIGURA 46. ESQUEMA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO LEVANDO AOS PRODUTOS MAJORITÁRIOS ÁLCOOL E CETONA.	88
FIGURA 47. ESPECTROS ELETRÔNICOS REGISTRADOS DE UMA SOLUÇÃO DE $H_2O_2$ 35% M/M DILUÍDA EM ACETONITRILA (A), DE 500 $\mu$ L DO SOBRENADANTE DA REAÇÃO CATALÍTICA UTILIZANDO O SÓLIDO ZA-W1 (B) E 500 $\mu$ L DO SOBRENADANTES DA REAÇÃO CATALÍTICA UTILIZANDO O SÓLIDO ZA-Mo1 (C).	93
FIGURA 48. ESPECTRO ELETRÔNICO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE A) $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ E B) $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ COM O AUMENTO NO VOLUME ADICIONADO DE $H_2O_2$ NO MEIO.	94
FIGURA 49. ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS PRINCIPAIS ESPÉCIES PEROXO-MOLIBDATO FORMADAS A MEDIDA QUE SE AUMENTA A CONCENTRAÇÃO DE $H_2O_2$ NO MEIO DE REAÇÃO CONTENDO A ESPÉCIE CATALÍTICA DE PARTIDA ÍON MOLIBDATO [138].	95

FIGURA 50. ESPECTROS ELETRÔNICOS NA REGIÃO DO UVVIS MONITORADOS EM FUNÇÃO DO TEMPO, DOS SÓLIDOS : A) ZA-Mo1 E B) ZA-W1 NA PRESENÇA DE DE SOLUÇÃO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% m/v.....	96
FIGURA 51. RESULTADOS DE CONVERSÃO E SELETIVIDADE OBTIDOS APÓS VARIAÇÃO NA QUANTIDADE DE CATALISADOR PARA O SÓLIDO ZA-W1.....	99
FIGURA 52. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REAÇÃO TANDEM ASSISTIDA. 1ª ETAPA: OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, LEVANDO À FORMAÇÃO DE CICLOEXANONA E CICLOEXANOL. 2ª ETAPA: ADIÇÃO DE ISOPROPANOL NO MEIO DE REAÇÃO E REDUÇÃO DA CICLOEXANONA FORMADA NA 1ª ETAPA À CICLOEXANOL. ....	100

---

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. RESULTADOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO <sup>a</sup> A CICLOEXANOL E CICLOEXANONA POR H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> EM ACETONITRILA OU METANOL COMO SOLVENTE, CATALISADAS POR FeP1-HDL E FeP2-HDL (CATÁLISE HETEROGÊNEA), E PARA COMPARAÇÃO, PELAS METALOPORFIRINAS FeP1 <sup>b</sup> E FeP2 <sup>b</sup> (CATÁLISE HOMOGÊNEA). RESULTADOS DE CONVERSÃO CATALÍTICA EXPRESSOS EM MICROMOL DE PRODUTOS FORMADOS (μMOL).....	37
TABELA 2. RELAÇÃO DE ENSAIOS REALIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL (2 <sup>3</sup> ) DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO MPV CATALISADAS PELOS SÓLIDOS HDL-W E HDL-Mo. ....	51
TABELA 3. RESULTADOS DA REAÇÃO DE REDUÇÃO <i>MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY</i> (MPV) ENTRE CICLOEXANONA E ISOPROPANOL, CATALISADO PELOS SÓLIDOS HDL-W E HDL-Mo, OBTIDOS POR MEIO DE ENSAIOS BASEADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	61
TABELA 4. CONDIÇÕES DE REAÇÃO ESTUDADAS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COMO OXIDANTE. ....	77
TABELA 5. RELAÇÃO ATÔMICA M <sup>2+</sup> /M <sup>3+</sup> /ÂNION CALCULADA BASEADOS NOS DADOS DE EDS. ....	84
TABELA 6. DADOS DE VALORES DE <i>LOADING</i> QUALITATIVOS CALCULADOS PARA OS SÓLIDOS PREPARADOS, BASEADO NOS DADOS DE EDS.....	88
TABELA 7. RESULTADOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO UTILIZANDO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> COMO OXIDANTE CATALISADAS PELAS ESPÉCIES PREPARADAS NESTE TRABALHO <sup>1</sup> .....	92
TABELA 8. INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO NA QUANTIDADE DE CATALISADOR NA SELETIVIDADE DA REAÇÃO .....	100
TABELA 9. RESULTADOS DA REAÇÃO DE REDUÇÃO MPV UTILIZANDO COMO CATALISADOR O ZA-W1.....	101

---

## SUMÁRIO

<b>I. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
• CATÁLISE .....	1
• PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS .....	2
• OXIDAÇÃO DE ALCANOS .....	3
• REAÇÕES DE REDUÇÃO <i>MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY</i> (MPV) .....	5
• REAÇÕES SEQUENCIAIS .....	7
• TUNGSTATO ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) E MOLIBDATO ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) .....	8
• HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL) .....	10
<b>II. OBJETIVOS.....</b>	<b>12</b>
<b>II.1 Objetivos gerais .....</b>	<b>12</b>
<b>II.2 Objetivos específicos Capítulo 1 .....</b>	<b>12</b>
<b>III. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>13</b>
<b>III.1 Reagentes e solvente .....</b>	<b>13</b>
<b>III.2 Análises instrumentais.....</b>	<b>14</b>
<b>1.2 METODOLOGIA.....</b>	<b>19</b>
1.2.1 Preparação do HDL Zn/Al 2:1 .....	19
1.2.2 Metalação da porfirina [ <i>meso</i> -tetrakis(sulfonatofenilporfirina)] [ $\text{H}_2(\text{TSPP})\text{X}_4$ ] com íon Fe(III) .....	19
1.2.3 Obtenção do complexo [ $\text{Fe}(\text{TSPP})\text{H}_4$ ]Cl pelo processo de troca iônica .....	20
1.2.4 Imobilização das metaloporfirinas FeP1 e FeP2 em sólido HDL- Zn/Al 2:1 .....	21
1.2.5. Investigação da atividade catalítica das metaloporfirinas FeP1 e FeP2 e dos sólidos FeP1-HDL e FeP2-HDL na reação de oxidação do cicloexano .....	22
1.2.6 Detalhamento dos cálculos computacionais .....	23
<b>1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>26</b>
1.3.1. Metalação da porfirina base livre [ $\text{H}_2(\text{TSPP})\text{Na}_4$ ] com íons ferro(III) (FeP1) .....	26
1.3.2. Obtenção do complexo [ $\text{Fe}(\text{TSPP})\text{H}_4$ ]Cl (FeP2) a partir da FeP1 .....	29
1.3.3 Imobilização das metaloporfirinas FeP1 e FeP2 em HDL Zn/Al 2:1.....	32
1.3.4 Estudo da atividade Catalítica dos sólidos FeP1-HDL e FeP2-HDL na reação de oxidação do cicloexano.....	35
<b>1.4 CONCLUSÕES PARCIAIS .....</b>	<b>43</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos Capítulo 2 .....</b>	<b>46</b>
<b>2.1.2 METODOLOGIA.....</b>	<b>48</b>

---



2.1.2.1. Síntese de hidróxidos duplos lamelares intercalados com íons molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).....	48
2.1.2.2 Investigação da atividade catalítica dos sólidos HDL-W E HDL-Mo na reação de redução <i>Meerwein-Ponndorf-Verley</i> (MPV) – Condições preliminares .....	49
2.1.2.3 Investigação da atividade catalítica dos sólidos HDL-W e HDL-Mo na reação de redução <i>Meerwein-Ponndorf-Verley</i> (MPV) – Tentativa de otimização das condições de reação .....	49
2.1.2.4 Planejamento Fatorial das condições de Reação de redução <i>Meerwein-Ponndorf-Verley</i> (MPV) .....	50
2.1.2.5 Investigação da atividade catalítica dos sólidos HDL-W e HDL-Mo na reação de oxidação do cicloexano – Estabelecimento de condições de reação.....	51
2.1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
2.1.3.1. Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) intercalados com íons molibdato (HDL-Mo), tungstato (HDL-W) e carbonato (HDL- $\text{CO}_3^{2-}$ ) .....	52
2.3.2 Investigação da atividade catalítica dos sólidos HDL-W e HDL-Mo na reação de redução <i>Meerwein-Ponndorf-Verley</i> (MPV) – Condições preliminares .....	56
2.1.3.3 Investigação da atividade catalítica dos sólidos HDL-W e HDL-Mo na reação de redução <i>Meerwein-Ponndorf-Verley</i> (MPV) – Tentativa de otimização das condições de reação .....	58
2.1.3.4 Planejamento Fatorial.....	60
2.1.3.5 Investigação da atividade catalítica dos sólidos HDL-W e HDL-Mo e HDL- $\text{CO}_3^{2-}$ na reação de oxidação do cicloexano – Condições preliminares .....	67
2.1.4. CONCLUSÕES PARCIAIS DA PARTE I .....	71
2.II.2. METODOLOGIA .....	74
2.II.2.1. Síntese de hidróxidos duplos lamelares contendo ions carbonato intercalados....	74
2.II.2.2. Desintercalação dos íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) dos sólidos ZA-1 e MA-1 e intercalação de íons cloreto .....	74
2.II.2.3. Intercalação dos íons tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) ou molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) nos hidróxidos duplos lamelares ZA-Cl e MA-Cl .....	75
2.II.2.4. Investigação da atividade catalítica dos sólidos ZA-W1, ZA-Mo1, na reação de oxidação do cicloexano.....	75
2.II.2.5. Investigação da atividade catalítica dos sólido ZA-W1 na reação de redução MPV	77
2.II.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	78
2.II.3.1. Síntese de hidróxidos duplos lamelares contendo íons carbonato intercalados e íons cloreto intercalados .....	78

---

2.II.3.2. Intercalação dos íons molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) e/ou tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) nos sólidos de HDL preparados (ZA-Cl e MA-Cl) .....	81
2.II.3.3. Investigação da atividade catalítica dos sólidos ZA-W1, ZA-Mo1, na reação de oxidação do cicloexano – Otimização das condições de reação.....	88
2.II.2.5. Investigação da atividade catalítica dos sólido ZA-W1 na reação de redução MPV .....	100
2.II.4. CONCLUSÕES PARCIAIS DA PARTE II .....	103
IV CONCLUSÕES FINAIS DESSA TESE.....	106
V. REFERÊNCIAS.....	109

## ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese foi dividida em três grandes partes, de modo a facilitar ao leitor a compreensão do texto e as diferentes nuances do trabalho.

A primeira parte comporta a Introdução (**item I**), os Objetivos gerais e específicos (**item II**) e a parte de Materiais e métodos (reagentes e análises físicas) que correspondem aos temas gerais abordados no trabalho (**item III**).

Na sequência, na segunda parte, se apresenta dois capítulos (**Capítulo 1 e Capítulo 2**) referentes aos procedimentos experimentais específicos e resultados obtidos, sendo que o **Capítulo 2** foi dividido também em duas partes (**Parte I e Parte II**). A primeira parte relata o desenvolvimento de sólidos catalíticos baseados em HDL para a imobilização de espécies de molibdato e tungstato. A segunda parte relata a parte do trabalho desenvolvido no período de doutorado sanduíche na França onde novos sólidos de HDL foram preparados e caracterizados para a imobilização de espécies catalíticas:

**Capítulo 1:** Metalção de porfirinas aniônicas, imobilização em sólidos baseados em hidróxidos duplos lamelares (HDL) e investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano

**Capítulo 2:** Síntese de sólidos baseados em hidróxidos duplos lamelares (HDL) intercalados com ânions tungstato e molibdato e investigação da atividade catalítica dos materiais resultantes em reações diversas únicas e sequenciais

Cada capítulo foi subdividido nas seguintes seções:

- Objetivos específicos
- Metodologia
- Resultados e discussão
- Conclusões parciais

Por fim, a última parte corresponde a Conclusões Finais (**item IV**) e Referências Bibliográficas gerais, correspondente a todas as partes desta tese (**item V**).

Finalmente, para facilitar a leitura, as referências, tabelas, figuras, equações e esquemas foram numerados ao longo do texto em ordem de aparecimento independente das partes ou capítulos da tese.

---

## I. INTRODUÇÃO

- **Catálise**

Sistemas catalíticos são utilizados em praticamente todos os processos químicos industriais e contribuem enormemente para o desenvolvimento mais sustentável, permitindo diferentes transformações químicas e propiciando uma diminuição no uso de reações estequiométricas na síntese de diferentes compostos, tanto na indústria, química fina e farmacêutica [1-4].

De forma geral os processos catalíticos podem ser classificados em homogêneos, heterogêneos e enzimáticos [5].

O processo de reação catalítica mais explorado é o processo homogêneo que consiste em um sistema de catálise baseado na utilização de catalisadores solúveis no meio de reação (fase homogênea). Esse tipo de sistema de reação catalítica frequentemente é o que apresenta os melhores resultados em termos de rendimento e seletividade. Contudo, em termos de reações em maior escala, a catálise de fase homogênea apresenta a desvantagem da dificuldade de recuperação do catalisador para seu posterior reuso; uma vez que este se encontra na mesma fase dos reagentes e produtos da reação, tornando o processo ineficiente e com uma desvantajosa relação custo-benefício, visto que maiores recursos frequentemente são necessários para a sua separação do meio de reação, recuperação e reativação para posterior reuso [6]. Além disso, em sistemas de catálise homogênea, os sítios catalíticos do catalisador se apresentam inerentemente mais expostos e em maior contato com as espécies presentes no meio de reação, uma vantagem desse processo, no entanto, muitas vezes isso torna a espécie catalítica mais vulnerável a sofrer reações secundárias indesejáveis que podem levar a desativação da espécie catalítica e em última instância sua destruição, impossibilitando a sua recuperação e reuso [7].

Sendo assim, cada vez mais a comunidade científica vem buscando desenvolver processos catalíticos diferentes e baseados em processos heterogêneos, que visam superar as desvantagens apresentadas pelos sistemas catalíticos de fase homogênea.

Os processos catalíticos de fase heterogênea facilitam a recuperação do catalisador com o emprego de processos simples de filtração [6] decantação e centrifugação [8]; além de processos mais sofisticados como aqueles envolvendo a recuperação do sólido catalítico pela utilização de um campo magnético externo (se o sólido catalítico for formado por uma partícula magnética) [9] seguido do seu posterior reuso. Um dos desafios apresentado nessa área de pesquisa consiste em desenvolver catalisadores sólidos para esses processos que apresentem resultados catalíticos de seletividade semelhantes aos observados nos processos homogêneos [10].

- **Porfirinas e Metaloporfirinas**

A hemoproteína descoberta foi posteriormente identificada como sendo composta por uma metaloenzima, contendo como grupo prostético um complexo porfirínico de ferro(II) chamada de protoporfirina IX (**FIGURA 1**); sendo essa metaloenzima identificada como um membro da família de enzimas monoxigenases denominada de citocromo P450.

2

O complexo protoporfirina IX (**FIGURA 1**) é estruturalmente composto por um anel aromático formado por quatro unidades de pirrol que se mantêm conectados por ligações metínicas. O macrociclo aromático, chamado de anel porfirina tem uma cavidade cujo diâmetro é de cerca de 4,0 Å, capaz de acomodar mais de 50 íons metálicos, levando a formação de complexos estáveis chamados metaloporfirinas [19-22].

A partir da utilização de sistemas catalíticos modelos baseados na família de enzimas do citocromo P450, foi possível obter um profundo entendimento com relação aos mecanismos e a natureza dessas espécies catalíticas.

Em 1979, Groves e colaboradores foram os primeiros a proporem um sistema catalítico modelo, capaz de mimetizar a atividade catalítica do citocromo P450. Nesse modelo os autores apresentaram uma metaloporfirina sintética, a ferro(III) meso-tetrafenilporfirina ( $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}]$ ) e, utilizando esse complexo como catalisador de fase homogênea na reação de hidroxilação e epoxidação de hidrocarbonetos utilizando iodosilbenzeno como oxidante; chegaram a resultados catalíticos similares aos observados nos sistemas biológicos, principalmente no que se refere a seletividade da reação, mostrando que as metaloporfirinas sintéticas são capazes de mimetizar o ciclo catalítico da família de enzimas do citocromo P450 nas reações de oxidação [23].

Desde então, a síntese e estudo desses macrociclos que apresentam atividade catalítica semelhante a desempenhada pelos sistemas biológicos têm sido desenvolvidas como uma estratégia na idealização de novos catalisadores sofisticados e robustos que possam vir a ser aproveitados para desenvolvimento de novos produtos tecnológicos [24,25].

Durante as últimas décadas, várias publicações têm abordado a utilização de metaloporfirinas diversas como catalisadores eficientes e seletivos em diferentes classes de reações únicas, principalmente aquelas envolvendo as reações de oxidação, demonstrado a versatilidade desses compostos quando desempenham funções catalíticas [26-31]. Apesar desses estudos, no entanto, são poucos os relatos de sistemas catalíticos envolvendo metaloporfirinas em reações sequenciais [31].

- **Oxidação de Alcanos**

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos de ocorrência natural, a partir dos quais podem ser obtidas matérias-primas para diversos ramos da indústria, tais como a indústria de polímeros e combustíveis, até as indústrias têxtil e farmacêutica, entre outras [32,33].

Apesar disso, o uso dessa classe de compostos (especialmente os hidrocarbonetos saturados) como material bruto e primário para diferentes processos industriais é limitado



pois, embora sofram oxidação até total combustão em temperaturas elevadas, estão entre as moléculas mais difíceis de serem oxidadas seletivamente em condições brandas de reação a produtos tais como álcool e cetona [34]. Essa dificuldade em sofrer oxidação seletiva está associada com a inércia química das ligações C-H nos alcanos, uma vez que a energia de dissociação dessa ligação em alcanos principalmente os lineares diminui de 104; 95,2 e 91 kcal mol<sup>-1</sup> para os carbonos primário, secundário e terciário, respectivamente [34,35]. Sendo assim, o desenvolvimento de sistemas catalíticos que favoreçam a oxidação seletiva dessa classe de moléculas tem contribuído para o desenvolvimento de processos industriais mais eficientes, promovendo o melhor aproveitamento das fontes naturais desses compostos [36,37].

Na indústria, os compostos oriundos da oxidação seletiva do alcano cicloexano, tais como cicloexanol e cicloexanona, são utilizados na produção de fibras têxteis de Nylon 6 e Nylon 6,6 fibras essas de elevada importância para a produção de diferentes produtos industriais dos mais simples como, por exemplo, utensílios domésticos a exemplo de bacias e pratos, aos mais complexos, como, por exemplo, componentes utilizados na indústria da robótica [36,37].

Para a obtenção dessas moléculas oriundas da oxidação de hidrocarbonetos alcanos cíclicos ou lineares, a indústria utiliza um processo no qual as condições de pressão e temperatura não são ordinárias (~15 bar e ~150 °C), além da necessidade de se utilizar um complexo de cobalto (II) como catalisador (dinaftenato de cobalto(II)) [35,36]. Estas condições levam a um rendimento de apenas 4% de álcool e cetona, com 80% de seletividade para esses produtos, sendo os 20% restantes referentes a subprodutos tais como, ácido *n*-butírico, ácido *n*-valérico e ácido adípico, que são provenientes da posterior oxidação do álcool e da cetona formados no processo [35,38].

A possibilidade de utilização de metaloporfirinas como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano representa um grande avanço ao processo, visto que, semelhantes aos sistemas biológicos, esses compostos têm mostrado em reações catalíticas a formação seletiva de álcool e de cetona em condições brandas de reação [38-41].

Além disso, com a utilização desses compostos como catalisadores, não são observados subprodutos indesejáveis e de difícil separação, tais como nas reações catalisadas pelo composto de cobalto (II), nos processos industriais.

De fato, recentemente, Guo e colaboradores [42] comunicou o uso em escala industrial de uma porfirina de cobalto como catalisador da reação de oxidação de cicloexano em condições muito semelhantes ao processo industrial empregando o complexo dinaftenato de cobalto (II) como catalisador já mencionado (baixa concentração do catalisador [Co(TPP)] (1-5 ppm), *t* = 120 a 140 °C (mais branda) e *P* = 0,8 Mpa O<sub>2</sub>). Nessa situação foi observado um aumento no rendimento de conversão para 7,1% e 87% de

seletividade para a mistura K+A (cetona+álcool), sendo esta mistura escalonada até 125.000 toneladas, mostrando a viabilidade do processo catalítico empregando metaloporfirinas.

- **Reações de redução *Meerwein-Ponndorf-Verley* (MPV)**

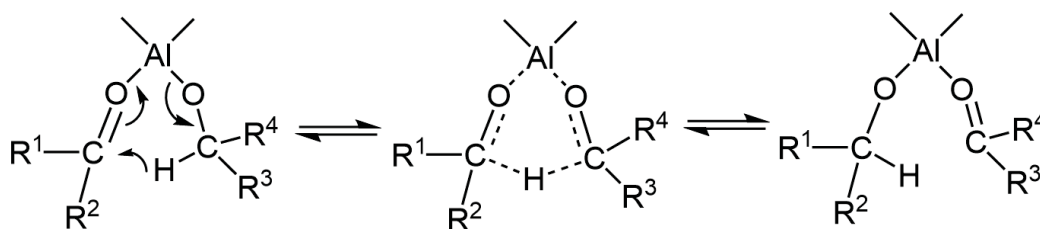
Reações que apresentem alta eficiência e seletividade são essenciais e muito pesquisadas pela academia e indústria, especialmente na síntese de compostos com maior sofisticação como frequentemente é o caso dos compostos oriundos da química fina e farmacêutica, essenciais para o desenvolvimento e bem estar da humanidade [43,44].

As reações de redução *Meerwein-Ponndorf-Verley* (MPV) de aldeídos e cetonas são exemplos de reações de alta seletividade e eficiência e que podem ser realizadas em condições brandas de reação. Essa reação é vantajosa pois leva a redução de grupamentos carbonílicos aos respectivos alcoóis, mesmo na presença de diferentes funcionalidades que também possam sofrer redução, tais como duplas ligações conjugadas C=C e grupamento nitro, por exemplo. Dessa forma, se apresenta como uma interessante via seletiva para a redução de aldeídos e cetonas [45-47].

A reação de redução MPV ocorre por meio da interação entre um composto doador de hidrogênio (geralmente um álcool secundário) e um composto que sofrerá a redução, que nesse caso pode ser uma cetona ou um aldeído. A reação é comumente catalisada por alcóxidos metálicos tais como isopropóxido de alumínio. A atividade catalítica desses catalisadores está associada a uma combinação entre o caráter ácido de Lewis do metal e a labilidade do ligante [45,46].

O mecanismo da reação de redução MPV em meio homogêneo procede via formação de um estado de transição cíclico de seis membros, no qual ambos os reagentes álcool e cetona/aldeído estão coordenados ao centro metálico do catalisador alcóxido (**FIGURA 2**).

**FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE PARTE DA REAÇÃO DE REDUÇÃO MPV CATALISADA POR ALCÓXIDO DE ALUMÍNIO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [46].**

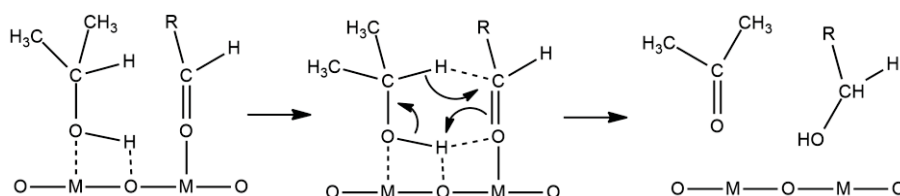


No exemplo citado na **FIGURA 2**, a ativação do carbono da carbonila ocorre por meio da coordenação do oxigênio da carbonila no centro metálico de alumínio (III), em seguida, inicia-se a reação de transferência de hidreto entre o alcolato e o carbono da carbonila. O alcóxido formado deixa o centro de alumínio (III) via reação de alcólise promovida por outra molécula de álcool que geralmente está presente em excesso (**FIGURA 2**) [45,46].

Quando se trata da catálise em fase heterogênea para a reação de MPV, a possibilidade de separação e reutilização do catalisador torna o processo ainda mais vantajoso. Muitos exemplos na literatura têm demonstrado a possibilidade de utilização de catalisadores de fase heterogênea na reação de redução MPV. Esses catalisadores podem ser baseados em sólidos de diferentes composições, como por exemplo, as zeólitas [48], os óxidos metálicos [49] e até mesmo os hidróxidos duplos lamelares (HDL) [50].

O mecanismo para a reação de redução MPV, quando da utilização de um catalisador de fase heterogênea, é frequentemente considerado similar ao mecanismo geral proposto quando a reação é realizada em meio homogêneo. Isto é, a reação ocorre por meio da formação de um intermediário cíclico de seis membros no qual o álcool atua como agente fornecedor de hidrogênio e o composto carbonílico sofre a redução e ambos estão adsorvidos na superfície do sólido por meio de interações ácido-base (**FIGURA 3**).

**FIGURA 3. PROPOSTA DE REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE PARTE DA REAÇÃO DE REDUÇÃO MPV CATALISADA POR SÓLIDO BASEADO EM ÓXIDO METÁLICO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [50].**



O uso de metaloporfirinas como catalisadores de reação MPV é pouco explorado na literatura o que estimula a sua investigação. Apenas Inoue e colaboradores utilizaram a porfirina [5,10,15,20-tetrakis(fenilporfirina)alumínio (III)] ([Al(TPP)]) como catalisador na reação de redução de cicloexanona e derivados, usando quantidades equimolares de reagentes e 0,2 equivalentes de catalisador a 30 °C em clorofórmio, obtendo conversões da ordem de 80% do álcool correspondente [51]. Quando isoborneol foi usado como doador de hidrogênio na reação de redução da 2-metilcicloexanona o produto foi formado com uma relação *cis/trans* de 93:7 após 0,3 horas com 93% de conversão. Contudo, após 5 horas de reação ocorreu uma inversão na relação *cis/trans* de 5:95 com 100% de conversão.

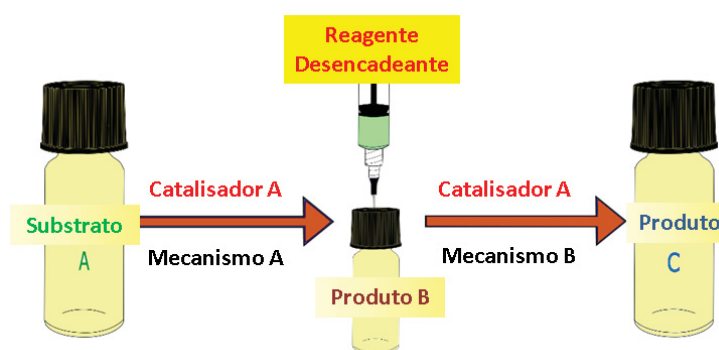
- **Reações sequenciais**

O desenvolvimento de sistemas catalíticos mais eficientes passa pelo aperfeiçoamento de procedimentos sintéticos que levem em consideração a minimização na formação de subprodutos, a economia de solventes e reagentes, além da eficiência atômica e energética [31,52,53].

Algumas estratégias vêm sendo objeto de estudo principalmente na academia, visando alcançar a maior eficiência possível do ponto de vista da utilização do mínimo de recursos necessários. É o caso dos sistemas catalíticos baseados em reações sequenciais do tipo '*one-pot*'. Isto é, reações que combinam dois ou mais processos catalíticos independentes em reações sequenciais dentro de um mesmo pote de reação. Essa estratégia contribui na eliminação de etapas sintéticas necessárias tais como isolamento e purificação de intermediários, além de minimizar o desperdício de reagentes e solventes e de reduzir o consumo de energia [53].

Existem algumas categorias de reações sequenciais *one-pot* que podem ser exploradas e que se distinguem, baseadas em características únicas como, por exemplo, o mecanismo de reação, isto é, reações que envolvem um ou mais mecanismos de reação, ou da natureza do catalisador, por exemplo, catalisadores multifuncionais [31].

Dentre as principais categorias de reações sequenciais *one-pot* pode ser citada a reação Tandem Assistida, isto é, aquela reação na qual um único catalisador pode atuar promovendo diferentes etapas da reação, por meio de diferentes mecanismos de reação. Nesse tipo de reação sequencial, é necessária a adição de um reagente desencadeador, entre uma etapa e outra. Esse reagente será responsável por dar continuidade à reação, que segue por um mecanismo diferente em relação ao mecanismo seguido na primeira etapa (**FIGURA 4**) [31].



**FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA REAÇÃO CATALÍTICA DO TIPO TANDEM ASSISTIDA [31].**

Na reação do tipo Tandem Assistida, a segunda etapa da reação só é iniciada após a adição de um agente desencadeante responsável por dar início ao processo catalítico subsequente.

- **Tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) e Molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ )**

Os compostos de molibdênio ou tungstênio ostentam uma importante característica, eles podem exibir uma ampla gama de estados de oxidação que pode variar de 2- até 6+. Os compostos que apresentam estado de oxidação 6+ têm uma tendência de formar espécies mono ou polinucleares estendidas, dependendo do controle do pH do meio, e essas espécies formadas apresentam vasta aplicabilidade, inclusive na catálise [54,55].

A principal fonte de obtenção do molibdênio é a partir da extração da molibdenita ( $2\text{H-MoS}_2$ ), enquanto o tungstênio pode ser obtido a partir do tungstato de ferro ou de cálcio [56]. Esses íons são extraídos e convertidos em óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) e óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) respectivamente, sendo que ambos são solúveis em solução alcalina, onde são transformados em íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  ou tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$ .

Os íons mononucleares de molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  ou tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  apresentam coordenação tetraédrica. Contudo, esses íons podem ser convertidos em espécies estendidas que são octaedricamente coordenadas tais como o íon heptamolibdato  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  ou o íon paratungstato  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , entre outros, por meio da acidificação da solução. Além desses íons, a acidificação do meio contendo íons molibdato ou tungstato pode gerar diferentes compostos tais como o ácido molíbdico  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ou o ácido tungstístico  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [56].

Íons heteropoliatômicos também podem ser obtidos quando uma solução alcalina dos íons tungstato ou molibdato é acidificada na presença de outros oxo íons tais como o íon fosfato  $\text{PO}_4^{3-}$ , levando a formação de polioxometalatos.

Na área de catálise existem relatos do emprego de espécies baseadas em molibdato ou tungstato e seus derivados estendidos como eficientes catalisadores em reações que envolvam a transferência de oxigênio de um agente oxidante a um substrato de interesse.

No trabalho de Choudary e colaboradores [57] é relatado o uso de tungstato imobilizados em hidróxidos duplos lamelares como eficiente catalisador de fase heterogênea na reação de oxidação de aminas terciárias (N-oxidação) na presença de peróxido de hidrogênio como oxidante. Nesse trabalho, pela primera vez foi demonstrado que após imobilização em HDL, os íons tungstato promoveram a conversão de diferentes aminas terciárias, com rendimentos acima de 96%. Os autores destacam que a espécie catalítica envolvida nesse processo é gerada após a formação de peroxotungstato, que são as espécies responsáveis por promover a transferência do oxigênio à amina.

Jacobs e colaboradores [58] relatam o desenvolvimento de um catalisador baseado em hidróxido duplo lamelar no qual foram intercalados íons tungstato. Os autores utilizaram esse sólido como catalisador na reação de oxidação de compostos fenólicos substituídos, obtendo como produto compostos do tipo *p*-quinols. Esses compostos são importantes intermediários na indústria farmacêutica. Novamente, foi observado que na presença de peróxido de hidrogênio como oxidante há a formação de peroxo-complexos que são responsáveis pela atividade catalítica.

Em um outro trabalho, esse mesmo grupo [59] relata que esses compostos são também eficientes catalisadores na reação de epoxidação, e que novamente, a espécie catalítica envolvida é baseada em peroxo-complexos gerados após interação com o oxidante peróxido de hidrogênio.

No trabalho de Hulea e colaboradores [60,61] foi demonstrado que o emprego de molibdato ou tungstato intercalados em hidróxidos duplos lamelares também é uma alternativa na síntese de catalisadores para a reação de oxidação de tio-compostos tais como tiofenos e tio-ésteres aos respectivos sulfolanos na presença de peróxido de hidrogênio como oxidante. Segundo esses trabalhos, a principal rota catalítica empregada por catalisadores baseados em  $\text{MoO}_4^{2-}$  ou  $\text{WO}_4^{2-}$  imobilizados ou intercalados em matrizes inorgânicas ocorre por meio da formação de espécies peroxo-metal, as quais são formadas por meio da interação com o oxidante peróxido de hidrogênio do meio de reação.

Em nosso grupo também relatamos trabalhos que foram desenvolvidos empregando essas espécies aniônicas como catalisadores em reações diversas. Em um desses trabalhos buscou-se a impregnação de  $\text{WO}_4^{2-}$  em superfície de  $\text{ZrO}_2$ . Essa composição mostrou-se importante na geração de sítios ácidos de Bronsted que demonstraram serem capazes de catalisar a reação de esterificação do ácido palmítico em condições brandas de reação [142].

No trabalho de Bail e colaboradores [143] sintetizou-se, por meio do processo sol-gel, um catalisador baseado em sílica impregnada com íons  $\text{Mo}^{6+}$  na forma de  $\text{MoO}_3$ . Esse catalisador também demonstrou ser eficiente na geração de sítios ácidos capazes catalisar a reação de esterificação.

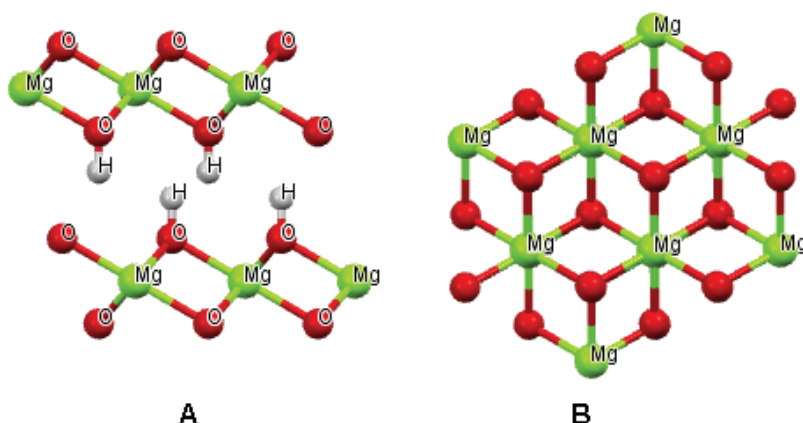
Tendo em vista os diferentes exemplos citados, que demonstram a versatilidade de aplicação dos íons baseados em  $\text{Mo}^{6+}$  e  $\text{W}^{6+}$  nas suas mais variadas formas, buscou-se nesse trabalho desenvolver novos catalisadores baseados em hidróxidos duplos lamelares que possuam espécies do tipo  $\text{WO}_4^{2-}$  ou  $\text{MoO}_4^{2-}$  em sua composição para que pudessem ser empregados como catalisadores em diferentes reações, tais como reações de oxidação ou redução.



- **Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)**

Os sólidos de hidróxidos duplos lamelares correspondem a uma classe de compostos lamelares sintéticos capazes de trocar ânions. Esses compostos possuem estrutura baseada no mineral brucita, que é um composto lamelar encontrado na natureza, porém que não apresenta a capacidade de ser um trocador de ânions (**Figura 5**).

**FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA BRUCITA. A) VISÃO AO LONGO DO EIXO A E B) VISÃO AO LONGO DO EIXO C [62].**



A brucita é formada por octaedros de  $\text{Mg}(\text{OH})_6$  que se organizam no espaço de tal modo a formar lamelas (**FIGURA 5**). As lamelas se mantêm unidas umas nas outras por meio de interações de van der Waals. Estas interações são responsáveis por manter a estrutura de crescimento dos cristais, que preferencialmente ocorre na direção dos planos das lamelas ao longo dos eixos a e b, e se empilham ao longo do eixo c [17].

Como citado, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são compostos sintéticos que se assemelham estruturalmente ao mineral brucita, contudo, nesses compostos, comparando hipoteticamente com a estrutura da brucita, há a substituição isomórfica de alguns dos cátions divalentes de  $\text{Mg}^{2+}$ , por cátions trivalentes como, por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$ . A presença de alguma proporção de cátions trivalentes em uma estrutura que continha apenas cátions divalentes faz com que sejam gerados resíduos de cargas positivas na estrutura resultante, no caso as lamelas do HDL, sendo necessário a presença de ânions no espaço interlamelar para que as cargas positivas geradas possam ser compensadas, conferindo a propriedade de trocador aniônico atribuído ao composto lamelar resultante (hidróxidos duplos lamelares).

A composição química do HDL pode ser representada pela fórmula geral simplificada  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot \text{A}^{m-}_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{M}^{2+}$  representa o cátion metálico divalente ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , etc.),  $\text{M}^{3+}$  representa o cátion metálico trivalente (ex:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , etc) e  $\text{A}^{m-}$  representa um ânion hidratado intercalado entre as lamelas do HDL (ex:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , etc.) [17].

Devido às características químicas desses compostos, oriunda da diversidade de composição que podem apresentar, os hidróxidos duplos lamelares podem ser utilizados em diferentes áreas, que vão desde sua aplicação como trocadores iônicos [63], até o campo da catálise [64,65].

Na catálise esses compostos podem ser utilizados tanto como suportes para catalisadores como, por exemplo, na imobilização de complexos metálicos, favorecendo a recuperação e o reuso desses catalisadores [66] ou como a própria espécie catalítica, dependendo das características da sua composição química [65,67].

Neste trabalho, os HDL serão empregados como sólidos para a imobilização de espécies catalíticas baseadas em metaloporfirinas e ânions tais como molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) e tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ).

Além disso, pretende-se também explorar sua atividade catalítica intrínseca em reações únicas e sequenciais.

## **II. OBJETIVOS**

### **II.1 Objetivos gerais**

Preparar e caracterizar sólidos baseados em espécies catalíticas imobilizadas em hidróxidos duplos lamelares para serem investigados como catalisadores em diferentes reações como, por exemplo, reações de oxidação e/ou redução em reações únicas e/ou sequenciais.

### **II.2 Objetivos específicos Capítulo 1**

- Preparar e caracterizar metaloporfirinas.
- Preparar sólidos catalíticos por meio da imobilização de metaloporfirinas em hidróxidos duplos lamelares.
- Estudar a atividade catalítica de metaloporfirinas e outros compostos como catalisadores em reações diversas.
- Preparar sólidos catalíticos baseados em hidróxidos duplos lamelares intercalados com diferentes oxo-ânions.
- Estudar a atividade catalítica de hidróxidos duplos lamelares como catalisadores em reações diversas únicas e/ou sequenciais.

### III. MATERIAIS E MÉTODOS

#### III.1 Reagentes e solvente

Todos os reagentes e solventes utilizados nesse trabalho apresentavam grau comercial ou analítico sendo empregados sem tratamento prévio ou tratados quando necessário. Após o uso todos os compostos foram descartados apropriadamente.

-  $[H_2(TSPP)X_4]$  (Aldrich,  $X = Na^+$ ) – porfirina base livre [5,10,15,20 – tetrakis(4-sulfonatofenil porfirinato)de sódio]

- $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  -Aldrich
- $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  - Across
- $ZnCl_2$  - Across
- $MgCl_2$  - Across
- $CH_4N_2O$  - (Ureia) - Vetec
- NaOH – Vetec
- $Na_2SO_4$  – Vetec
- Resina de separação – Sephadex SPC-25 (40-120 $\mu$ ) - Aldrich
- Sílica Gel - Aldrich
- Resina de troca iônica ácida – Procidil
- $HNO_3$  (solução aquosa 5% v/v) - Synth
- $CH_3OH$  (metanol) - Synth
- $C_6H_{12}$  (cicloexano) – A.C.S
- $C_6H_{12}O$  (cicloexanol) - Aldrich
- $C_6H_{10}O$  (cicloexanona) - Aldrich
- $C_8H_{18}O$  (*n*-octanol) – Aldrich
- $C_3H_8O$  (isopropanol) - Synth
- $C_3H_8O$  (isopropanona) - Synth
- $H_2O_2$  (solução aquosa 35% m/v) - Synth
- $C_2H_3N$  (Acetonitrila) - Synth
- $C_3H_7NO$  (Dimetilformamida) - Synth
- $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  - Across
- $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  - Across
- $Na_2CO_3$  - Synth
- NaCl - Synth
- $CH_3COOH$  - Synth
- $NaCH_3COO$  - Synth
- $BaSO_4$  – Aldrich

## **III.2 Análises instrumentais**

### **- Cromatografia em fase gasosa (CG) – Agilent**

A determinação quantitativa dos produtos das reações catalíticas foi realizada pela técnica da cromatografia a gás no equipamento Agilent 6850, equipado com uma coluna DB-WAX de 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 mm e detector por ionização de chama (FID). A quantidade dos produtos foi determinada utilizando-se o método da padronização interna utilizando o *n*-octanol como padrão interno.

### **- Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS) – HP e Varian Cary 100 BIO**

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível (UVVIS) foram obtidos em soluções das amostras dissolvidas em solvente apropriado. Os espectros foram registrados no espectrômetro Hewlett Packard-8452A-Diode Array em células de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico, entre comprimentos de onda de 200 a 800 nm. Os espectros de UVVIS de amostra sólida foram registrados usando o espectrômetro Varian Cary 100 BIO. As amostras foram alocadas em suportes de Teflon e os espectros foram registrados entre comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

### **- Difratometria de raios X**

Os difratogramas de raios X foram obtidos a partir de amostras sólidas, sendo as amostras alocadas em porta-amostra de vidro ou alumínio. As análises foram realizadas no modo reflexão no difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (Cu-K $\alpha$  radiation  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) na geometria Bragg-Brentano ( $\theta - 2\theta$ ) em uma velocidade de varredura de 2 graus min<sup>-1</sup> em valores de  $2\theta$  de 3 a 70 graus.

### **- Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)**

As análises de Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) foram realizadas no equipamento iCAP 6500 Thermo Scientific. A determinação das quantidades dos metais ferro(III) e sódio(I) nos sólidos FeP1 e FeP2

foram feitas utilizando soluções diluídas a partir de uma solução estoque das metaloporfirinas dissolvidas em uma solução 5% (v/v) de HNO<sub>3</sub>.

#### **- Espectroscopia vibracional Raman**

As análises de Espectroscopia Raman foram realizadas no equipamento Witec alpha 300R no Centro de Microscopia da UFPR, utilizando um laser de 532 nm. Os espectros Raman foram obtidos a partir de amostras sólidas, sendo as amostras alocadas em porta amostra de vidro.

#### **- Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

As análises de MET foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 –100kV no modo transmissão no Centro de Microscopia da UFPR. Uma pequena quantidade de amostra foi suspensa em acetona com o auxílio de um banho de ultrassom e gotejada em uma grade em cobre (300 mesh) revestida com formvar/carbon.

#### **- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As imagens de MEV foram obtidas em um equipamento FEI Quanta 450 FEG, no Centro de Microscopia da UFPR. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre um porta-amostra de alumínio, sendo então metalizada (deposição de uma pequena quantidade de ouro) e analisada no modo varredura.

#### **- Cromatografia em fase gasosa (CG) – Shimadzu**

A determinação quantitativa dos produtos das reações catalíticas foi realizada pela técnica da cromatografia a gás no equipamento Shimadzu 2014, equipado com uma coluna CARBOWAX de 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 mm e detector por ionização de chama (FID). A quantidade dos produtos foi determinada pelo método da padronização interna utilizando o *n*-octanol como padrão interno. Equipamento utilizado durante o período de doutorando sanduíche na França.



**- Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS) – Shimadzu**

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível (UVVIS) foram obtidos em soluções das amostras dissolvidas em solvente apropriado. Os espectros foram registrados no espectrômetro Shimadzu UV-2600 em células de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico, entre comprimentos de onda de 200 a 800 nm. Os espectros de UVVIS de amostra sólida foram registrados misturando-se as amostras em BaSO<sub>4</sub> ou o sólido puro. Os espectros foram registrados entre comprimentos de onda de 200 a 800 nm. Equipamento utilizado durante o período de doutorando sanduíche na França.

Outros equipamentos e acessórios de pequeno porte utilizados nesse trabalho:

- Agitador magnético com aquecimento Corning PC-420D.
- Balança semi-analítica - Shimadzu BL320H, carga máxima 200 g, d= 0,010 g
- Balança analítica digital - Ohaus, carga máxima 160 g, d = 0,0001 g
- Banho de ultrassom - Ultrasonic Cleaner – 1450 USC – Unique
- Estufa - Neuoni 50 a 200 °C
- Mufla EDG-CON3P, 0-1100 °C
- Centrífuga 4000 rpm - Centribio.
- Rotaevaporador - Fisatom 804.
- Desionizador – Simplicity UV Millipore
- Destilador - Quimis
- Porta amostra de Teflon para UVVIS de sólido - Varian
- Banho termostatzado – Ética Equip. Cient. S.A.
- Extrator Soxhlet
- Bombas peristálticas - BT50S
- Potenciômetro para medidas de pH - pHB-500

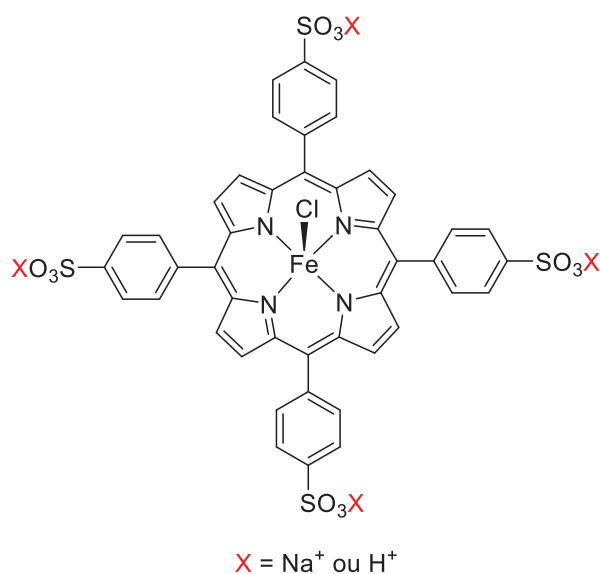
# CAPÍTULO 1

Metalação de porfirinas aniônicas, imobilização em sólidos baseados em hidróxidos duplos lamelares (HDL) e investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano

- **Objetivos específicos desse Capítulo 1**

- Preparar metaloporfirinas de ferro(III) a partir do ligante porfirina base livre aniônico [*meso*-tetrakis(*p*-sulfonatofenilporfirina)] - [H<sub>2</sub>(TSPPX<sub>4</sub>)] (FIGURA 6).

**FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO DA METALOPORFIRINA MESO-TETRAKIS(*P*-SULFONATOFENILPORFIRINA) - [Fe(TSPP)Na<sub>4</sub>]]Cl ONDE X = ÍONS DE Na<sup>+</sup> OU DE H<sup>+</sup>.**



- Promover a troca iônica de diferentes contra cátions da metaloporfirina (íons Na<sup>+</sup> ou íons H<sup>+</sup>) com o objetivo de estudar a influência dessas espécies na atividade catalítica do complexo (

**FIGURA 6).**

- Realizar a imobilização das metaloporfirinas em hidróxidos duplos lamelares de Zn/Al (2:1). Purificar e caracterizar os compostos preparados.

- Investigar a atividade catalítica dos sólidos obtidos após a imobilização de metaloporfirinas em hidróxidos duplos lamelares (catálise heterogênea), bem como das metaloporfirinas na reação de oxidação do cicloexano (catálise homogênea).

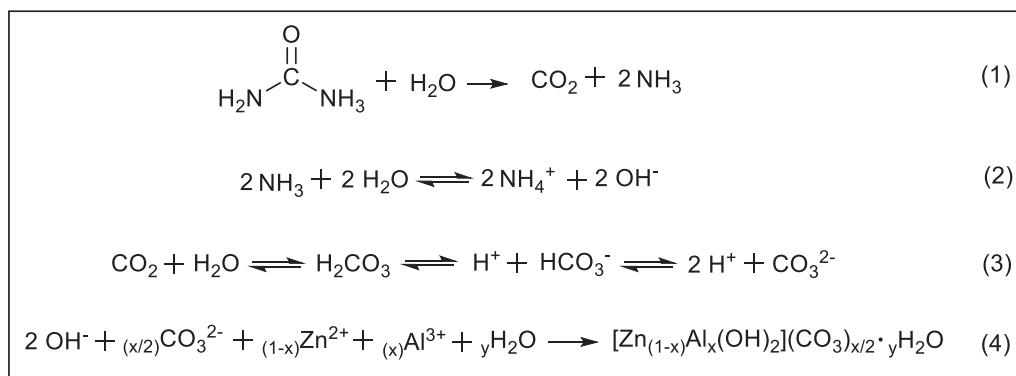
- Comparar os resultados catalíticos com os resultados esperados obtidos pelo cálculo teórico dos sistemas estudados.

## 1.2 METODOLOGIA

### 1.2.1 Preparação do HDL Zn/Al 2:1

O hidróxido duplo lamelar Zn/Al na razão molar de 2:1 (HDL) foi previamente preparado e caracterizado em nosso grupo pela doutoranda Karen Mary Mantovani [17], seguindo a metodologia adaptada de Zeng e colaboradores [68]. Em um balão contendo 400 mL de água destilada foram adicionados 6,8275 g (0,06 mol) de  $\text{ZnCl}_2$ , 6,9334 g (0,03 mol) do  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 15,034 g (0,25 mol) de ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ). Este sistema foi mantido sob refluxo e agitação a uma temperatura de 95 °C por 48 horas. Após o fim da reação, a dispersão foi centrifugada e lavada com água destilada por 4 vezes e o sólido foi seco em estufa por 24 horas a uma temperatura de 60 °C. O sólido foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR).

**Figura 7. REAÇÃO GERAL DE DECOMPOSIÇÃO DA UREIA EM SOLUÇÃO AQUOSA E GERAÇÃO DE ÍONS HODROXILA E SÍNTESE DO HDL [68].**



### 1.2.2 Metalação da porfirina [*meso*-tetrakis(sulfonatofenilporfirina)] [ $\text{H}_2(\text{TSPP})\text{X}_4$ ] com íon Fe(III)

Para a metalação da porfirina base livre [ $\text{H}_2(\text{TSPP})\text{X}_4$ ] (disponível no grupo de pesquisa, adquirida comercialmente, onde  $\text{X} = \text{Na}^+$ ) com íons de ferro(III) ( $[\text{Fe}(\text{TSPP})\text{Na}_4]\text{Cl}$ ), seguiu-se o procedimento estabelecido em nosso grupo e baseado no trabalho de Adler e colaboradores [69]. Em um balão de três bocas de 125 mL e fundo redondo adicionou-se 10,9 mg ( $1,06 \times 10^{-5}$  mol) da porfirina base livre [ $\text{H}_2(\text{TSPP})\text{X}_4$ ] seguido da adição de 10 mL do solvente da reação dimetilformamida (DMF), previamente seco com sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). A esse balão acoplou-se um condensador e manteve-se esse sistema sob agitação e atmosfera de argônio e temperatura de 100 °C. Em seguida

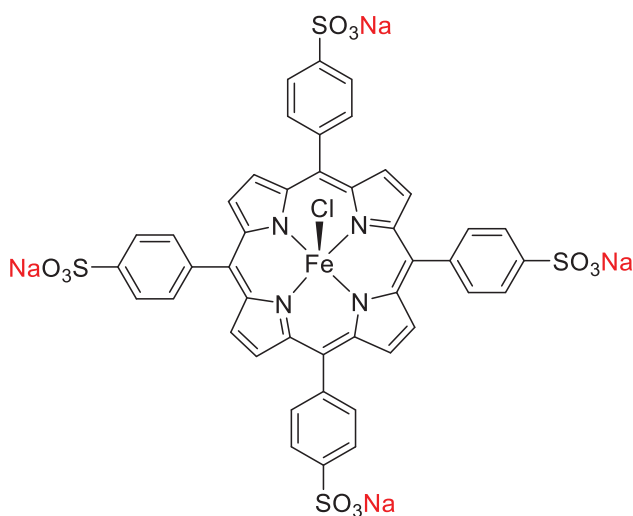
adicionou-se 10 mg ( $5,03 \times 10^{-5}$  mol) do sal cloreto de ferro(II) tetra-hidratado  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ao balão (excesso de 5 vezes em quantidade de matéria em relação à quantidade de porfirina).

A reação foi acompanhada por espectroscopia eletrônica UVVIS periodicamente. Após 6 horas de reação, não havendo mais nenhuma mudança no perfil espectral da solução, o fluxo de argônio e o aquecimento foram interrompidos e a reação procedeu sob agitação até alcançar a temperatura ambiente.

Em seguida, a solução de reação foi seca em evaporador rotatório e o sólido obtido foi purificado em coluna cromatográfica, com fase estacionária Sephadex, utilizando água desionizada como eluente.

O processo de purificação foi acompanhado por espectroscopia eletrônica UVVIS. As frações coletadas no processo de purificação foram analisadas e aquela contendo o produto de interesse foi seca em evaporador rotatório. O produto (complexo de porfirina metalado com íons de ferro(III) **[Fe(TSPP)Na<sub>4</sub>]Cl**) foi caracterizado por espectroscopia eletrônica UVVIS (**FIGURA 8**). O rendimento de síntese foi de 85% baseado na massa do produto obtida

**FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA FERROPORFIRINA [Fe(TSPP)Na<sub>4</sub>]Cl PREPARADA.**



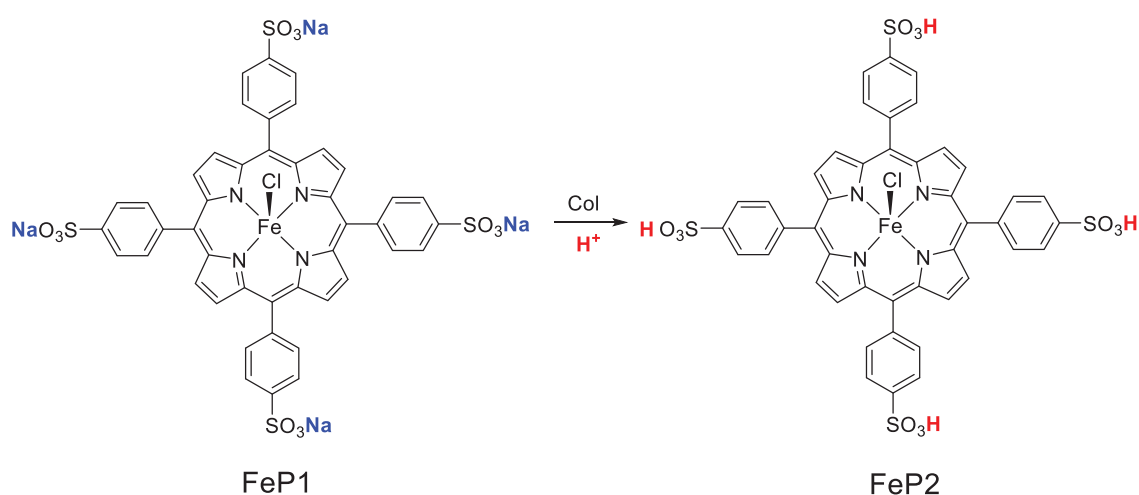
### 1.2.3 Obtenção do complexo **[Fe(TSPP)H<sub>4</sub>]Cl** pelo processo de troca iônica

O processo de troca iônica dos íons  $\text{Na}^+$  por íons  $\text{H}^+$  na porfirina base livre **P1** **[H<sub>2</sub>(TSPP)Na<sub>4</sub>]** ou na metaloporfirina **FeP1** **[Fe(TSPP)Na<sub>4</sub>]Cl** foi realizado em uma coluna cromatográfica de troca iônica, utilizando como fase estacionária a resina de troca iônica ácida (Procidil) adquirida comercialmente.

O sólido da porfirina ou da metaloporfirina (cerca de 10 mg e  $9,0 \times 10^{-6}$  mol) foi colocado em um balão volumétrico de 5 mL e completado com água desionizada. Toda a solução foi eluída pela coluna cromatográfica utilizando água desionizada como eluente.

A metaloporfirina **[Fe(TSPP)Na<sub>4</sub>]Cl** (denominada nesse trabalho como **FeP1**) e a **[Fe(TSPP)H<sub>4</sub>]Cl** (denominada nesse trabalho como **FeP2**) (**FIGURA 9**) foram caracterizadas por ICP-OES, UVVIS. O rendimento da reação de purificação foi de 76% baseado na quantidade de massa obtida após o procedimento.

**FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS METALOPORFIRINAS FeP1 E FeP2 (ONDE COL REPRESENTA O PROCESSO DE ELUIÇÃO DA FeP1 PELA COLUNA CROMATOGRAFICA).**



#### 1.2.4 Imobilização das metaloporfirinas FeP1 e FeP2 em sólido HDL- Zn/Al 2:1

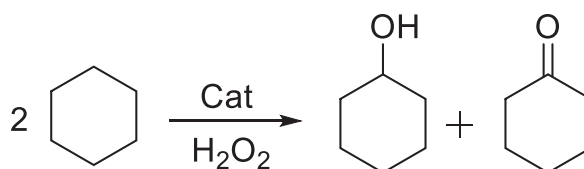
As metaloporfirinas **FeP1** e **FeP2** foram imobilizadas no hidróxido duplo lamelar Zn/Al 2:1 (HDL) previamente preparado. Para o processo de imobilização, o HDL foi previamente seco em estufa a 110 °C por aproximadamente 8 horas. Cerca de 360 mg do HDL foram dispersos em 5 mL de uma solução metanólica da metaloporfirina **FeP1** ( $1,7 \times 10^{-6}$  mol) ou **FeP2** ( $1,9 \times 10^{-6}$  mol). A dispersão resultante foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 5 horas. O sólido esverdeado resultante do processo de imobilização (sólidos resultantes denominados de **FeP1-HDL** para a imobilização da **FeP1** no HDL ou de **FeP2-HDL**, para a imobilização da **FeP2**) foi separado do sobrenadante por centrifugação (10 min. a 3000 rpm). O sólido resultante foi lavado com metanol e seco em estufa a 70 °C por 24 horas. Durante todo o processo de lavagem não se observou (pelo monitoramento do sobrenadante pela técnica de UVVIS) lixiviação das metaloporfirinas imobilizadas nos

sólidos. Após o procedimento de lavagem, todos os sobrenadantes de reação e lavagem foram avolumados e analisados quantitativamente por UVVIS a fim de determinar indiretamente a quantidade de complexo retida nos sólidos obtidos e determinar o valor de *loading* (mol de **FeP** por grama de sólido - **FeP1-HDL**, *loading* =  $4,6 \times 10^{-6}$  mol g<sup>-1</sup> e sólido **FeP2-HDL**, *loading* =  $5,3 \times 10^{-6}$  mol g<sup>-1</sup>). Após lavagem, purificação e secagem em estufa a 110 °C, todos os sólidos foram caracterizados por UVVIS e DRX.

### 1.2.5. Investigação da atividade catalítica das metaloporfirinas **FeP1** e **FeP2** e dos sólidos **FeP1-HDL** e **FeP2-HDL** na reação de oxidação do cicloexano

Os sólidos **FeP1-HDL** e **FeP2-HDL**, bem como as metaloporfirinas **FeP1** e **FeP2** foram investigados como catalisadores de fase heterogênea e fase homogênea respectivamente na reação de oxidação do cicloexano, utilizando como oxidante o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (**FIGURA 10**). Além disso, a reação foi conduzida em diferentes solventes, tais como metanol e acetonitrila.

**FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO UTILIZANDO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> COMO OXIDANTE.**



As reações de oxidação do cicloexano foram realizadas em um frasco de 2 mL com agitação em temperatura ambiente e na ausência de luz por 1 hora (relação em quantidade de matéria **FeP**/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/substrato foi de 1:200:6000).

Aproximadamente 20 mg do sólido (**FeP1-HDL** ou **FeP2-HDL**) foram adicionados ao frasco de reação (*vial*), seguido pela adição de 600 µL de uma solução  $3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (preparada em acetonitrila ou metanol) e de 60 µL do cicloexano. O frasco foi mantido sob agitação e ausência de luz por 1 hora. Ao fim da reação, o sobrenadante foi separado do catalisador sólido por centrifugação. O sólido foi lavado exaustivamente com o solvente da reação. O sobrenadante da reação e o solvente de lavagem foram transferidos para um balão volumétrico e analisados por cromatografia de fase gasosa. A quantidade dos produtos foi determinada pela metodologia de padronização interna, usando *n*-octanol como padrão interno. As reações controle foram realizadas usando o mesmo procedimento, na presença do sólido HDL sem metaloporfirina imobilizada e usando somente substrato/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



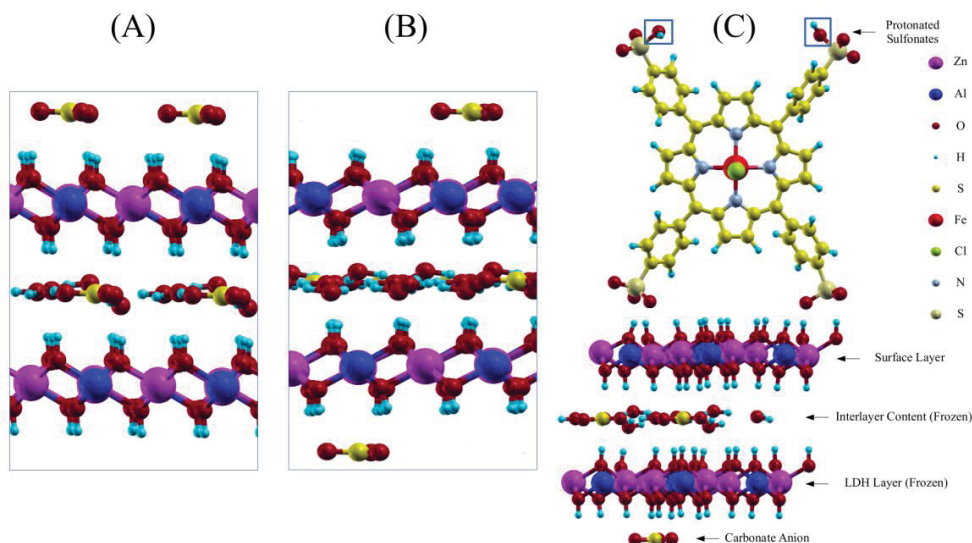
A reação usando os complexos **FeP1** ou **FeP2** em meio homogêneo foi feita seguindo o mesmo procedimento. Todas as reações foram feitas em ao menos duplicata.

### 1.2.6 Detalhamento dos cálculos computacionais

Os cálculos referentes aos sistemas catalíticos investigados nesse capítulo foram realizados pelo Dr. Sergio Rodrigues Tavares (Departamento de Química - Universidade Federal de Juiz de Fora/MG).

Os modelos de placa (*Slab*) adotados para os cálculos envolvendo os sólidos **FeP1-HDL** e **FeP2-HDL** foram construídos a partir da otimização da super célula ( $2\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° ( $\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) relatada por Costa *et al.* [70]. Um modelo de *slab* consiste em uma reprodução periódica infinita da geometria no plano x, y e finita na direção z [71]. Os parâmetros de célula otimizados foram  $a = 3,12 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,16 \text{ \AA}$ ,  $c = 23,31 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87,78^\circ$ ,  $\beta = 91,00^\circ$  e  $\gamma = 120,72^\circ$  com seus respectivos erros relativos em comparação aos valores experimentais [72] abaixo de 2,90%. Após a otimização da célula, uma super célula ( $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ ) R30° contendo 2 camadas ( $\text{Zn}_{16}\text{Al}_8(\text{OH})_{48}(\text{CO}_3)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) (2 *slabs*) foi construída para acomodar a **FeP** imobilizada (**FIGURA 11 A**). Cuautli et al. demonstraram em seu trabalho que esse número de camadas é suficiente para convergir a energia superficial do modelo de *Slab* [73]. Posteriormente, um ânion carbonato, localizado na superfície, foi transladado para o lado oposto da *slab*, a fim de eliminar o dipolo líquido de rede (**FIGURA 11 B**). Um ânion carbonato na superfície foi substituído por um **FeP** (**FIGURA 11 C**).

**FIGURA 11. REPRESENTAÇÃO DOS MODELOS DE SLAB PROPOSTOS: (A) MODELO DE SUPERFÍCIE  $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3^{2-}$  (DIPOLO DE CARGA LÍQUIDO NÃO ELIMINADO), (B) MODELO DE SUPERFÍCIE  $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3^{2-}$  (DIPOLO DE CARGA LÍQUIDO ELIMINADO) E (C) MODELO FINAL DE FeP2-HDL. OS VETORES CELULARES FORAM OMITOS PARA SIMPLIFICAR A VISUALIZAÇÃO.**



A estrutura da  $[\text{Fe}(\text{TSPP})\text{Cl}]^{4-}$  foi baseada no trabalho de Tavares *et al.* [75]. Os grupos sulfonato externos da  $[\text{Fe}(\text{TSPP})\text{Cl}]^{4-}$  foram protonados (**FeP2**) de acordo com o modelo proposto por Nakagaki *et al.* [76] a compensação de carga dos grupos sulfonato externos também foi realizada com cátions de sódio (**FeP1**). Após a construção do **FeP** imobilizada na superfície do HDL, uma camada de vácuo com uma espessura de 9 Å foi inserida ao longo da direção z. Os valores de espessura de 10 Å, 11 Å e 12 Å também foram testados e pôde-se notar que a energia total começa a oscilar após 9 Å, com uma variação abaixo de 0,7 kcal mol<sup>-1</sup>. As posições atômicas da ferroporfirina e da camada superficial foram deixadas relaxar, enquanto as coordenadas da outra camada e dos vetores celulares unitários foram mantidas congelados durante todas as otimizações de geometria realizadas neste trabalho.

Todos os cálculos *ab initio* foram realizados usando os códigos disponíveis no pacote Quantum Espresso [77], que implementa a DFT em condições de contorno periódicas, com funções de ondas planas como base [78,79]. A geometria e otimizações de células dos sistemas imobilizados foram realizadas com a aproximação do gradiente generalizado (GGA/PBE) [80]. A correção de Hubbard também foi aplicada com  $U = 4$  eV, com base no trabalho de Panchmatia *et al.* [81], conforme adotado anteriormente em trabalho relacionado à intercalação de **FeP** em um HDL [75]. A técnica de Methfessel-Paxton foi usada [82] com uma ampliação de 0,02 Ry, a fim de suavizar a distribuição de Fermi. A magnetização total foi restringida para todas as simulações, exceto pelo estudo das barreiras energéticas do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O valor adotado para a magnetização total restrita foi de 5 μB (Magnéton e Bohr), conforme relatado por outros trabalhos experimentais [83,84].

Os núcleos de íons foram descritos por Vanderbilt ultrasoft pseudopotential [85] e os estados de um elétron de Kohn-Sham foram expandidos em uma base de onda plana definida com um corte de energia de 60 Ry (600 Ry para a densidade). As posições relativas dos íons foram relaxadas até que todos os componentes da força estivessem abaixo de 0,001 Ry / Bohr.

Gráficos de diferença de densidade de carga foram feitos para analisar as interações existentes entre o íon porfirinato e a superfície do HDL. A seguinte equação foi usada para esse gráfico:

$$\Delta\rho(r) = \rho_{\text{sistema total}}(r) - \rho_{\text{porfirinato}}(r) - \rho_{\text{superfície}}(r) \quad \text{Equação 1}$$

Onde:  $\rho_{\text{sistema total}}(r)$ ,  $\rho_{\text{porfirinato}}(r)$  e  $\rho_{\text{superfície}}(r)$  são, respectivamente, a densidade de carga de todo o modelo de *slab*, a densidade de carga do porfirinato protonado e sua forma aniônica com cátions de sódio e a densidade de carga do *slab* de 2 camadas. O espaçamento de contorno escolhido para esse gráfico foi de 0,003 elétrons / Bohr<sup>3</sup>.

O caminho da mínima energia (MEP) foi construído para obter o estado de transição, a barreira da reação e as principais modificações estruturais envolvidas no processo de clivagem do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pelo catalisador imobilizado estudado. O cálculo do MEP que conecta diferentes geometrias mínimas foi baseado no método CI-NEB (Climbing image nudged elastic band), que descreve com precisão o caminho entre os estados inicial e o final de uma reação e avalia o estado de transição e a barreira energética [86]. Cada geometria foi otimizada para estabelecer o MEP na superfície potencial do sistema até que os componentes perpendiculares das forças fossem inferiores a  $0,1 \text{ eV} / \text{\AA}$ .

### 1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte do trabalho buscou-se investigar a influência de diferentes contra íons ( $X = H^+$  ou  $Na^+$ ) na atividade catalítica da metaloporfirina aniônica *meso*-tetrakis(sulfonatofenilporfirina) de ferro(III) - **[Fe(TSPPX<sub>4</sub>)Cl]** imobilizada em hidróxido duplo lamelar Zn<sub>2</sub>Al como catalisador na reação de oxidação do cicloexano.

Este trabalho foi desenvolvido em parceria com o grupo do professor Alexandre Amaral Leitão e com o Dr. Sergio Rodrigues Tavares, ambos da Universidade Federal de Juiz de Fora, os quais são especialistas em cálculos teóricos e com o grupo do professor Fernando Wypych que é especializado na síntese e caracterização de compostos lamelares.

Os resultados obtidos pelos cálculos teóricos mostraram diferenças sutis entre os sólidos contendo as diferentes ferroporfirinas aqui preparadas e levantaram a hipótese se tais diferenças levariam a resultados catalíticos diferenciados para os sistemas (ferroporfirina aniônica imobilizada em HDL Zn/Al). Os resultados teóricos foram corroborados pelos resultados obtidos experimentalmente e que serão descritos neste capítulo. Os cálculos teóricos não serão apresentados de forma detalhada nesse trabalho visto ser fruto de trabalhos de pesquisa do grupo colaborador. O artigo oriundo dessa parceria foi publicado na revista Applied Clay Science em janeiro de 2020 [74].

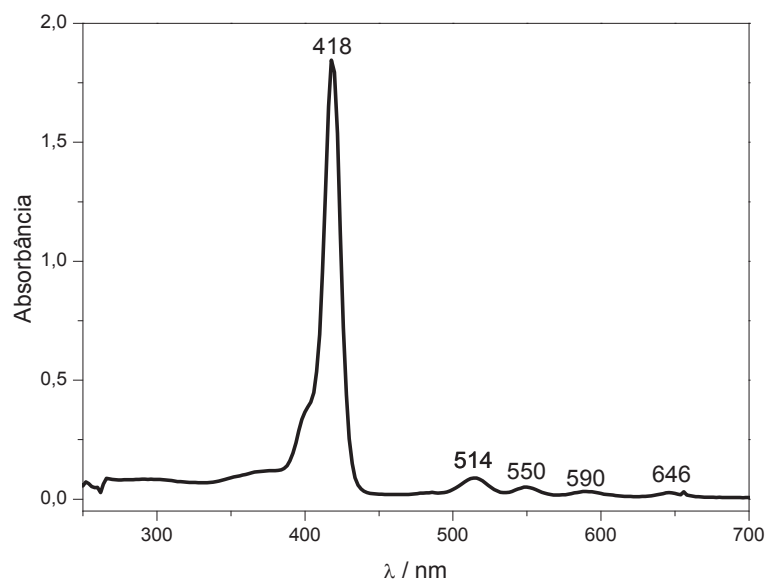
#### 1.3.1. Metalção da porfirina base livre [H<sub>2</sub>(TSP)Na<sub>4</sub>] com íons ferro(III) (FeP1)

A (**FIGURA 12**) apresenta o espectro eletrônico da porfirina base livre *meso*-tetrakis(sulfonatofenilporfirina) **[H<sub>2</sub>(TSP)Na<sub>4</sub>]Cl** em solução aquosa. Observa-se no espectro eletrônico uma intensa banda em 418 nm denominada Soret, além da presença de mais quatro bandas na região de 500 a 700 nm denominadas de Q, em 514 nm, 550 nm, 590 nm e 646 nm [87].

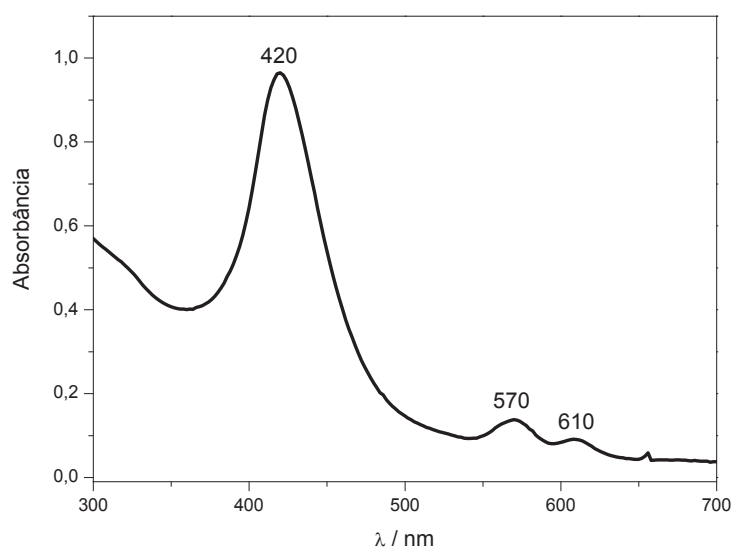
A (**FIGURA 13**) apresenta o espectro eletrônico da porfirina após o processo de metalção. Observa-se uma significativa mudança no perfil espectral quando comparado ao espectro da porfirina base livre (**FIGURA 12**).

Após o processo de metalção a solução do complexo em DMF apresentou cor esverdeada e no espectro eletrônico do complexo observou-se o deslocamento e o alargamento da banda Soret em 420 nm além do aparecimento de duas novas bandas Q em 570 nm e 610 nm [88]. Esse perfil espectral sugere a metalção do ligante, caracterizado pela redução das quatro bandas Q para duas.

**FIGURA 12. ESPECTRO DE UVVIS DA PORFIRINA BASE LIVRE [H<sub>2</sub>(TSPP)Na<sub>4</sub>] EM SOLUÇÃO AQUOSA.**



**FIGURA 13. ESPECTRO DE UVVIS DA FERROPORFIRINA [Fe(TSPP)Na<sub>4</sub>]Cl EM DMF ANTES DO PROCEDIMENTO DE PURIFICAÇÃO.**



Todas as bandas observadas no espectro eletrônico de porfirinas e metaloporfirinas são atribuídas a transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre dois orbitais HOMO ( $a_{1u}$  e  $b_{1u}$ ) e dois orbitais degenerados LUMO ( $e_g$ ). A transição que dá origem a banda Soret de maior intensidade ocorre entre os orbitais  $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ , enquanto as transições que dão origem às bandas Q de menor intensidade ocorrem entre os orbitais  $b_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$  [87,89].

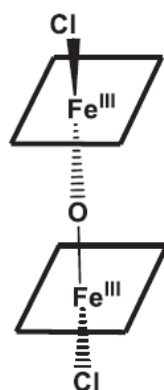
É observada uma diminuição no número das bandas Q na metaloporfirina quando o íon metálico se coordena aos átomos de nitrogênio do anel porfirínico. Essa interação entre

o íon metálico e o anel porfirínico promove um aumento na simetria da molécula, que passa de uma simetria  $D_{2h}$  na porfirina base livre para uma simetria  $D_{4h}$  na metaloporfirina. Essa mudança de simetria leva a uma diminuição no número das transições eletrônicas permitidas observadas no espectro eletrônico [89].

No entanto, a posição da banda Soret em 420 nm bem como das bandas Q em 570 e 620 nm, somado a cor verde não usual apresentada para o composto quando metalado com íons de ferro(III), sugerem que o complexo formado encontra-se na sua forma dimérica.

A formação do dímero ocorre provavelmente por meio do estabelecimento de uma ligação  $\mu$ -oxo entre os íons de ferro(III), comuns em metaloporfirinas que apresentam pouco impedimento estérico e que foram metaladas em meio contendo alguma quantidade de água (FIGURA 14) [88].

**FIGURA 14. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM DÍMERO FORMADO POR MEIO DA FORMAÇÃO DE LIGAÇÃO  $\mu$ -OXO ENTRE METALOPORFIRINAS EM SOLUÇÃO.**

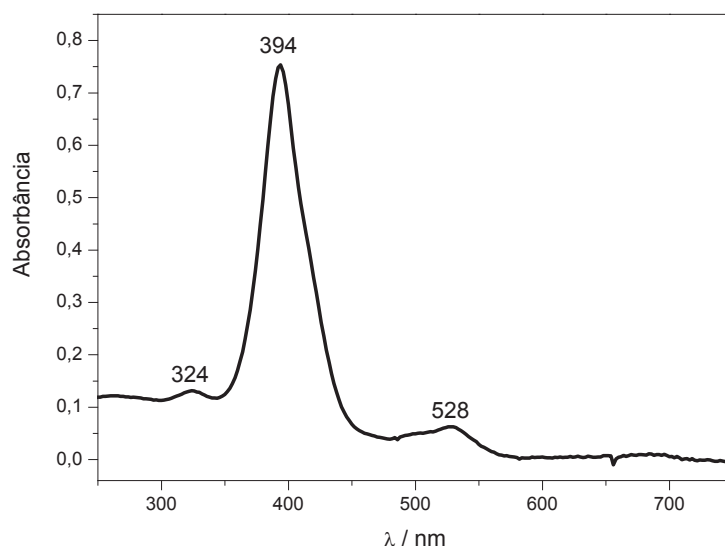


Após o procedimento de purificação por meio de coluna cromatográfica com fase estacionária Sephadex e eluída com água desionizada, visando separar junto com o excesso de sal de ferro utilizado na reação a metaloporfirina dimérica da metaloporfirina monomérica, a solução coletada após eluição apresentou cor marrom típica de metaloporfirinas de ferro(III) e o espectro eletrônico da solução (FIGURA 15) apresentou um novo perfil espectral, no qual a banda Soret apresenta-se na região de 394 nm. Além disso, houve o desaparecimento das bandas Q em 570 nm e 610 nm e o surgimento de uma nova banda Q na região de 528 nm. Este novo perfil espectral observado para a solução da ferroporfirina bem como a cor marrom observada na solução sugere que após purificação a metaloporfirina se encontra na forma monomérica [88].

A resina Sephadex utilizada como fase estacionária no processo de purificação por cromatografia em coluna faz a separação baseando-se na diferença de tamanho entre os

compostos. Dessa forma, devido a diferença de tamanho entre as porfirinas diméricas e monoméricas é possível fazer a separação e obter a porfirina monomérica pura.

**FIGURA 15. ESPECTRO QUALITATIVO DE UVVIS DA FERROPORFIRINA  $[\text{Fe}(\text{TSPP})\text{Na}_4]\text{Cl}$  EM  $\text{H}_2\text{O}$  APÓS PURIFICAÇÃO EM COLUNA CROMATOGRÁFICA COM FASE ESTACIONÁRIA SEPHADEX ELUIDA COM ÁGUA DESIONIZADA.**



Quando as porfirinas são metaladas com íons ferro(III), observa-se que estas bandas são deslocadas para menores comprimentos de onda (*blue-shifted*), se comparadas às bandas correspondentes nas porfirinas base livre. Esse pequeno deslocamento na banda Soret é atribuído à fraca interação entre o íon metálico e o ligante porfirínico, uma vez que o íon ferro(III) não se encaixa perfeitamente na cavidade do anel [88,90,91].

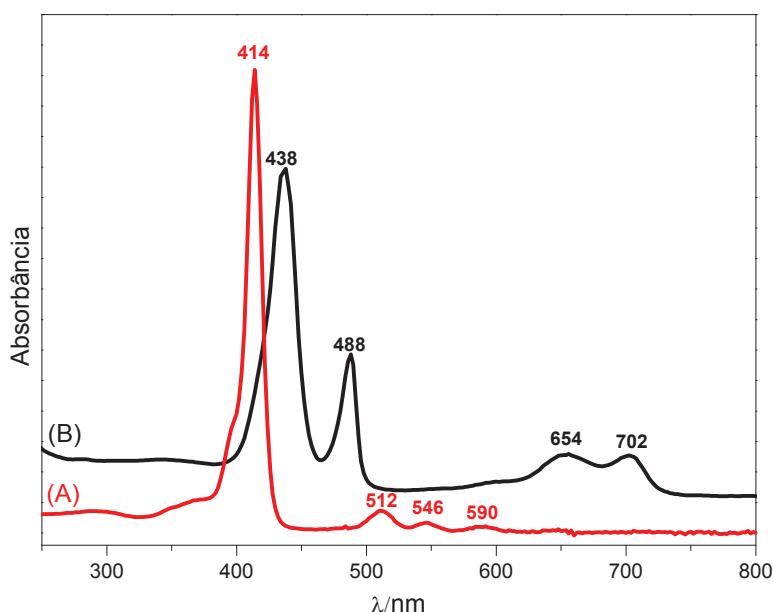
### 1.3.2. Obtenção do complexo $[\text{Fe}(\text{TSPP})\text{H}_4]\text{Cl}$ (FeP2) a partir da FeP1

Antes da preparação direta do complexo  $[\text{Fe}(\text{TSPP})\text{H}_4]\text{Cl}$  (FeP2) pelo processo de troca iônica, foi feita uma tentativa de troca dos íons  $\text{Na}^+$  por íons  $\text{H}^+$  para obter a porfirina **P2** a partir da porfirina base livre  $[\text{H}_2(\text{TSPP})\text{Na}_4]$  (**P1**). Foi feita uma eluição de uma solução aquosa dessa porfirina **P1** por uma coluna cromatográfica, utilizando com fase estacionária uma resina de troca iônica ácida (Procidil). A resina não passou por nenhum tratamento prévio. O objetivo desse procedimento foi obter a porfirina base livre **P2**  $[\text{H}_2(\text{TSPP})\text{H}_4]$ .

Os espectros eletrônicos UVVIS das porfirinas base livre **P1** -  $[\text{H}_2(\text{TSPP})\text{Na}_4]$  (antes da passagem pela coluna) e **P2** -  $[\text{H}_2(\text{TSPP})\text{H}_4]$  após passagem pela coluna de troca iônica, ambas em solução aquosa, estão apresentados na **FIGURA 16**. Observa-se que ambas as soluções apresentam perfis espectrais muito distintos. A porfirina **P1** (contendo contra-

cátions sódio) apresenta o perfil espectral esperado para as porfirinas base livre monoméricas em geral e já discutidas anteriormente (**FIGURA 16 A**) enquanto que a porfirina **P2** (**FIGURA 16 B**), onde os grupos sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ) estão protonados, apresenta a banda Soret em 438 nm e as bandas Q na região entre 500 nm e 710 nm. Além disso, observa-se uma banda em 488 nm.

**FIGURA 16. ESPECTRO ELETRÔNICO QUALITATIVO DAS PORFIRINAS BASE LIVRE EM SOLUÇÃO AQUOSA: P1 -  $[\text{H}_2(\text{TSPP})\text{Na}_4]$  (A) E P2 -  $[\text{H}_2(\text{TSPP})\text{H}_4]$  (B).**



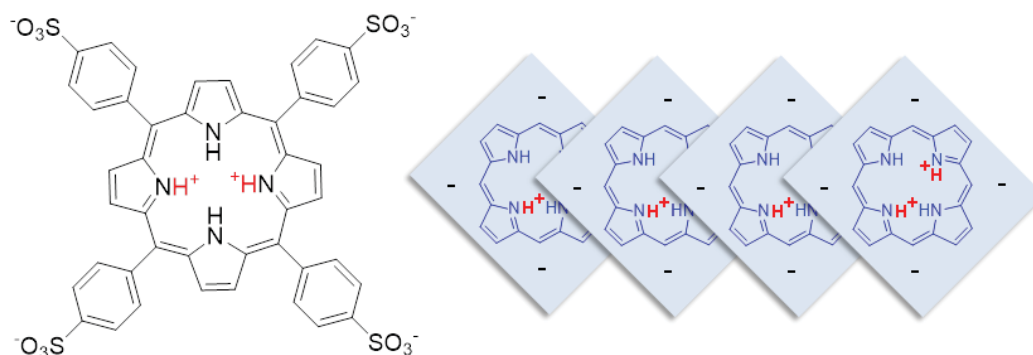
O perfil espectral observado para o ligante **P2**  $[\text{H}_2(\text{TSPP})\text{H}_4]$  após passagem pela coluna cromatográfica sugere a formação de agregados do tipo J de porfirina em solução (**FIGURA 16 B**). Tal formação de agregados é explicada pela presença de espécies de porfirina base livre di-ácidas di-cationicas de porfirina **P2** ( $\text{H}_4\text{P} = [\text{H}_4(\text{TSPP})\text{X}_4]^{2+}$ ) [92-94].

Na sua forma di-ácida, a molécula de porfirina tem um centro catiônico formado pela protonação dos quatro átomos de nitrogênios pirrólicos. Esse centro catiônico formado pode interagir com os grupos aniônicos sulfonato periféricos de outras porfirinas que estão em solução. Após a protonação dos átomos de nitrogênios pirrólicos, ocorre uma modificação na simetria da molécula, levando a uma mudança no seu perfil espectral, como observado, com o deslocamento da banda Soret para 438 nm e das bandas Q, para maiores comprimentos de onda (*red-shifted*) após a protonação (**FIGURA 16 B**). A formação do centro catiônico é responsável por promover interações eletrostáticas entre as moléculas de porfirina em solução, levando à formação de agregados. Os grupos substituintes fenílicos nas posições *meso* das porfirinas assumem uma conformação coplanar em relação ao plano do



macrocíclo, ao contrário da conformação ortogonal desses grupos em relação ao macrocíclo quando a porfirina está na sua forma base livre não protonada (**FIGURA 17**) [94].

**FIGURA 17. REPRESENTAÇÃO DA FORMAÇÃO DE AGREGADOS DO TIPO J (A DIREITA). A FORMAÇÃO DO CENTRO CATIÔNICO PELA PROTONAÇÃO DOS ÁTOMOS DE NITROGÊNIO PIRRÓLICOS (FIGURA A ESQUERDA, PROTONAÇÃO EXTRA EM VERMELHO) LEVA A INTERAÇÕES ELETROSTÁTICAS ENTRE AS MOLÉCULAS DE PORFIRINA EM SOLUÇÃO, PROMOVEDO À FORMAÇÃO DE AGREGADOS.**



Como pode ser observado na **FIGURA 16** e representado na **FIGURA 17**, quando a substituição dos íons  $\text{Na}^+$  (**P1**) por íons  $\text{H}^+$  (**P2**) é realizado antes do processo de metalação, pode ocorrer a formação de agregados das porfirinas base livre. Devido a isso, achou-se por bem realizar o processo de troca iônica após o processo de metalação da porfirina **P1**.

Sendo assim, primeiramente o complexo **[Fe(TSPP)Na<sub>4</sub>]Cl (FeP1)**, foi preparado e posteriormente submetido ao processo de troca iônica por meio da utilização de uma coluna cromatográfica, utilizando também como fase estacionária a resina de troca iônica ácida Procidil. Neste caso a resina também não passou por nenhum tratamento prévio.

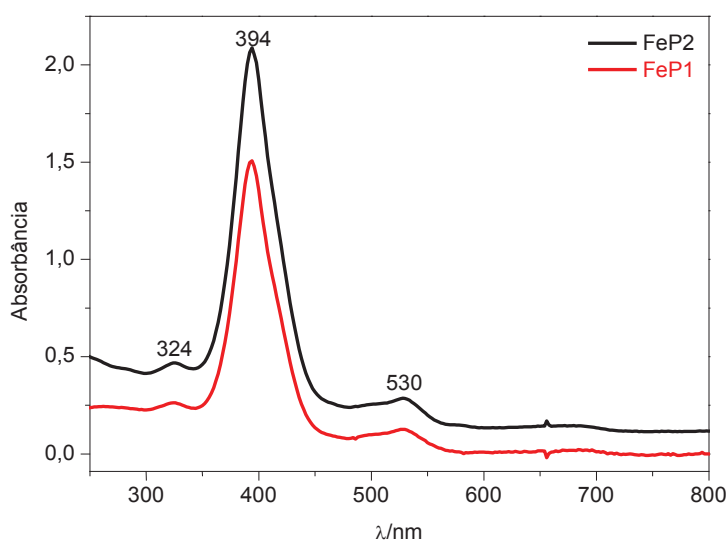
As metaloporfirinas **FeP1** e a metaloporfirina resultante do processo de troca iônica por cromatografia denominada de **FeP2** foram analisadas por ICP-OES para que se pudesse confirmar se o processo de troca iônica ocorreu efetivamente, e quantificar o grau de substituição de íons sódio por íons hidrogênio. Por meio da determinação da quantidade de íons ferro(III) e sódio foi possível estabelecer uma relação entre os íons  $\text{Na}^+/\text{Fe}^{3+}$  visto que a partir dessa relação, é possível saber o grau de troca iônica ( $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$ ).

A relação entre os íons  $\text{Na}^+/\text{Fe}^{3+}$  encontrada para **FeP1 [Fe(TSPP)Na<sub>4</sub>]Cl** foi de 3,8. Esse valor sugere que há no composto aproximadamente 4 íons sódio para cada íon ferro(III) corroborando o esperado para esse complexo. No entanto, a relação  $\text{Na}^+/\text{Fe}^{3+}$  para o complexo **FeP2 [Fe(TSPP)H<sub>4</sub>]Cl** foi de 0,4, o que indica que para cada íon ferro(III) há menos de 1 íon sódio presente no sólido. Esses resultados sugerem que a troca iônica dos íons sódio presentes na **FeP1** por íons hidrogênio após passagem pela coluna

cromatográfica e resultando no complexo **FeP2** foi eficiente e cerca dos quatro cátions sódio foram substituídos pelos íons hidrogênio.

Os espectros eletrônicos das metaloporfirinas **FeP1** e **FeP2** são apresentados na (FIGURA 18). Esses espectros foram registrados antes **FeP1** e depois **FeP2** do processo de troca iônica em coluna cromatográfica de Procidil.

**FIGURA 18. ESPECTRO QUALITATIVO DE UVVIS DAS SOLUÇÕES DE FERROPORFIRINAS EM METANOL: FeP1 – [Fe(TSPP)Na<sub>4</sub>]Cl E FeP2 – [Fe(TSPP)H<sub>4</sub>]Cl.**



Como pode ser observado nos espectros de UVVIS (FIGURA 18) ambas as ferroporfirinas **FeP1** - antes do processo de troca iônica e **FeP2** - após o processo de troca iônica apresentam o mesmo perfil espectral. Este comportamento sugere que ambas contém o íon ferro(III).

Apesar da análise de ICP sugerir que o processo de troca iônica ocorreu como era esperado, o espectro eletrônico UVVIS de ambas as metaloporfirinas **FeP1** e **FeP2** apresenta perfil espectral muito semelhante. Devido ao fato da troca iônica ter sido realizada nos grupos sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ) localizados na periferia do anel macrocíclico, não se esperava uma mudança significativa do perfil espectral de ambas as metaloporfirinas, pois esses grupos não têm interação direta com os orbitais  $\pi$  do macrociclo que dão origem às bandas observadas no espectro eletrônico UVVIS [87].

### 1.3.3 Imobilização das metaloporfirinas FeP1 e FeP2 em HDL Zn/Al 2:1

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são compostos constituídos por cátions metálicos em diferentes estados de oxidação, por exemplo, Zn(II) e Al(III). Devido a

possibilidade de variação nas proporções molares entre os cátions metálicos, cargas residuais positivas são geradas no composto lamelar resultante, sendo necessária a presença de espécies aniônicas na constituição desse composto. Essas espécies aniônicas têm a finalidade de promover o balanceamento entre essas cargas, levando a eletroneutralidade do composto.

Por ser um composto capaz de interagir facilmente com espécies aniônicas, ambas as metaloporfirinas aniônicas **FeP1** e **FeP2** foram imobilizadas no HDL Zn<sub>2</sub>Al seguindo a metodologia amplamente empregada em diversos grupos [17,95]

Após o processo de imobilização das metaloporfirinas no sólido de HDL previamente preparado e caracterizado, os sólidos obtidos **FeP1-HDL** e **FeP2-HDL** foram caracterizados por espectroscopia eletrônica na região do visível (UVVIS) de amostra sólida e a presença das metaloporfirinas no suporte HDL pode ser confirmada (**FIGURA 19** (a-c)).

O sólido HDL sem metaloporfirina (**FIGURA 19** (a)) não apresenta bandas na região do espectro onde são encontradas as principais bandas das metaloporfirina, como esperado.

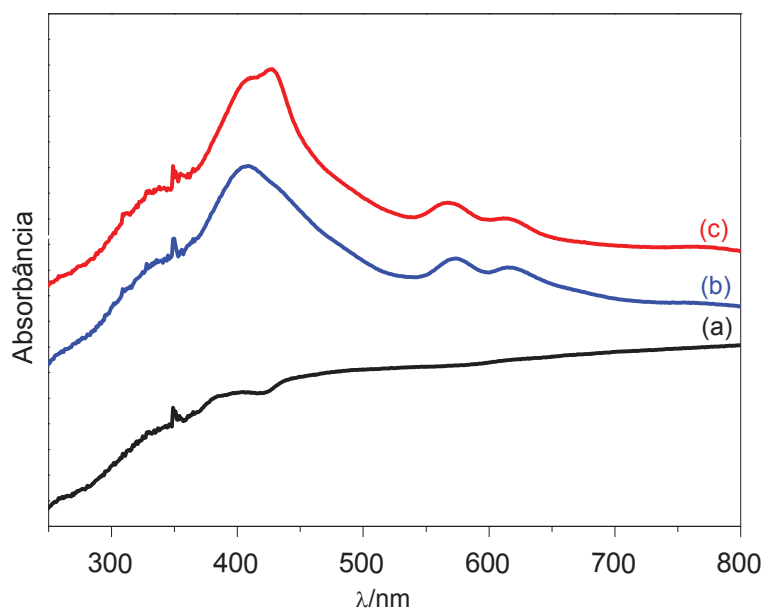
Nos espectros obtidos dos sólidos resultantes do processo de imobilização das **FeP** (sólido **FeP1-HDL** **FIGURA 19** b e **FeP2-HDL** - **FIGURA 19** c), observa-se a banda Soret em 427 nm para **FeP2-HDL** e em 409 nm para a **FeP1-HDL**.

Quando se compara o espectro eletrônico das metaloporfirinas imobilizadas no HDL (**FIGURA 19**) com o espectro eletrônico das metaloporfirinas em solução (**FIGURA 18**) observa-se um considerável deslocamento batocrômico da banda Soret de mais de 10 nm para a metaloporfirina **FeP1** e um deslocamento batocrômico de mais de 30 nm para a metaloporfirina **FeP2**.

O deslocamento da banda Soret observados em ambas as metaloporfirinas pode ser gerado devido a uma distorção da estrutura do anel macrocíclico da metaloporfirina após o processo de imobilização no HDL. Essa distorção do anel macrocíclico tende a favorecer o deslocamento das bandas observadas no espectro eletrônico pois pode levar a uma desestabilização dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO. Este comportamento surge devido ao impedimento estérico imposto pelo HDL, que pode alterar a estrutura da metaloporfirina [96,97].

De fato, as metaloporfirinas podem interagir com os grupos OH presentes na superfície do HDL sem que haja uma significativa distorção do anel, ou elas podem interagir e sofrer distorção, oriunda da tentativa de uma maximização da interação entre o complexo e o suporte HDL. Quando ocorre a distorção do anel porfirínico após interação com a superfície do HDL há uma aproximação entre os orbitais orbital  $a_{2u}$  (HOMO) da metaloporfirina com o orbital  $e_g$  (LUMO) levando a uma diminuição de energia entre esses orbitais, refletindo assim em um deslocamento batocrômico da banda Soret observada [97].

FIGURA 19. ESPECTROS QUALITATIVOS DE UVVIS DE AMOSTRA SÓLIDA: (A) HDL, (B) FeP1-HDL E (C) FeP2-HDL.



Os sólidos **FeP1-HDL** e **FeP2-HDL** (bem como o HDL usado no processo de imobilização) foram analisados por difração de raios X (**FIGURA 20**). Os picos referentes aos planos de difração (003), (006) e (009), em aproximadamente 11, 23 e 34 graus em valores de  $2\theta$  respectivamente foram observados para todos os sólidos. Essa série de picos de difração é associada ao empilhamento das lamelas no HDL ao longo do eixo c [98-100].

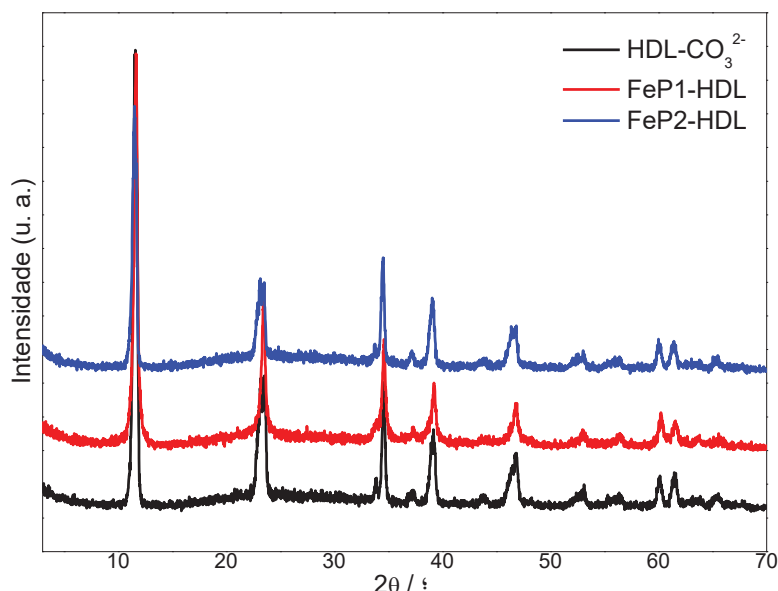
Utilizando a equação de Bragg é possível determinar o valor do espaçamento basal dos sólidos analisados. Baseando-se no pico 006 (aproximadamente em 23 graus em valores de  $2\theta$ ) o valor do espaçamento basal calculado de 7,6 Å está de acordo com o que é encontrado na literatura para essa classe de sólidos e típico da intercalação de íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) como esperado, visto que em todos os processos envolvendo a síntese e o uso do HDL não houve controle da presença de gás  $\text{CO}_2$  o que pode levar à formação de íons carbonato em solução aquosa que podem ser intercalados no sólido lamelar [98-100].

No entanto, espera-se que a presença desse íon intercalado nos sólidos de HDL não atue como interferente nos processos catalíticos investigados.

Além disso, é importante destacar que independente da natureza do contra íon catiônico ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$ ) presente na metaloporfirina, do ponto de vista do modo de imobilização das metaloporfirinas na superfície do HDL, nem todas as quatro cargas negativas podem estar simultaneamente interagindo com a superfície do sólido, uma vez que pode haver diferença de distância entre as cargas negativas dos grupos sulfonato e as cargas positivas da superfície do HDL, como foi recentemente proposto por nosso grupo [17]. Além disso, baseando-se no valor de *loading* (quantidade de matéria de ferroporfirina

por massa de sólido HDL) calculado para estes sólidos, do ponto de vista da técnica de difração de raios X, não se espera diferença significativa com relação a possíveis deslocamentos dos sinais para esta análise com estes sólidos [17].

**FIGURA 20. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS.**



De fato, analisando a **FIGURA 20** não é observada diferença na posição dos picos para ambos os sólidos **FeP1-HDL** e **FeP2-HDL**, em relação ao sólido **HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**, sugerindo que as metaloporfirinas imobilizadas possam estar localizadas na superfície do HDL, e não intercaladas no espaço interlamelar.

#### **1.3.4 Estudo da atividade Catalítica dos sólidos FeP1-HDL e FeP2-HDL na reação de oxidação do cicloexano**

A utilização de peróxido de hidrogênio como fonte de oxigênio é interessante, uma vez que esse é um composto relativamente barato e é considerado um oxidante ambientalmente amigável, pois leva a formação de água como subproduto [101,102].

Há relatos demonstrando que a utilização de ferro(III) porfirinas na presença de peróxido de hidrogênio como oxidante favorece a atividade de catalase da ferro(III) porfirina. Essa atividade leva a uma diminuição na quantidade de oxidante disponível no meio, que é prontamente convertido em água e gás oxigênio. Esse fenômeno é um dos responsáveis pela baixa atividade catalítica observada quando se utiliza ferro(III) porfirina na oxidação de alcanos e peróxido de hidrogênio [7].

Não é esperado que as ferroporfirinas **[Fe(TSPPX<sub>4</sub>)]Cl** apresentem atividade catalítica diferenciada na reação de oxidação de cicloexano visto que essas metaloporfirinas especificamente, não apresentam nenhum grupo estrutural ativante de atividade catalítica como é o caso das porfirinas de segunda geração [7,103]. Além disso, existem relatos nos quais se observa que as reações catalíticas empregando **FeP** e peróxido de hidrogênio em geral levam a baixo rendimento de conversão do cicloexano ao álcool e cetona visto que boa parte do peróxido de hidrogênio empregado na reação é envolvido em processos de desproporcionamento, como já discutido [104].

Como mencionado anteriormente, a metaloporfirina aniônica **FeP1** passou pelo processo de troca iônica entre os íons Na<sup>+</sup> por íons H<sup>+</sup>, resultando na **FeP2**. O processo de troca iônica foi efetivamente confirmado pela técnica de ICP-OES. O intuito de se fazer essa troca entre esses contra íons do complexo foi o de avaliar o efeito do íon Na<sup>+</sup> e/ou H<sup>+</sup> nos resultados catalíticos desses compostos na reação de oxidação de alcanos.

Para investigar essa hipótese, as metaloporfirinas (catálise homogênea) bem como os sólidos **FeP1-HDL** e **FeP2-HDL** (catálise heterogênea) foram avaliados como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano (**FIGURA 10**). Os resultados catalíticos obtidos para essas reações estão apresentados na **TABELA 1**.

Para as reações em meio homogêneo, usando acetonitrila como solvente onde ambos os complexos de ferro(III) porfirina são pouco solúveis, os resultados obtidos foram muito similares (**TABELA 1** linhas 1 e 2). Observou-se somente a formação do produto cetona na quantidade de aproximadamente 1,6 a 1,8 µmol.

**TABELA 1. RESULTADOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO<sup>a</sup> A CICLOEXANOL E CICLOEXANONA POR H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> EM ACETONITRILA OU METANOL COMO SOLVENTE, CATALISADAS POR FeP1-HDL E FeP2-HDL (CATÁLISE HETEROGÊNEA), E PARA COMPARAÇÃO, PELAS METALOPORFIRINAS FeP1<sup>b</sup> E FeP2<sup>b</sup> (CATÁLISE HOMOGÊNEA). RESULTADOS DE CONVERSÃO CATALÍTICA EXPRESSOS EM MICROMOL DE PRODUTOS FORMADOS (μMOL).**

Reação	sistema catalítico	c-ol (μmol)	TON <sup>c</sup> (c-ol)	c-ona (μmol)	TON <sup>c</sup> (c-ona)	Relação c-ol/c-ona	TON <sup>d</sup> Total (c-ol+c-ona)
1	FeP1 (ACN) <sup>e</sup>	0	-	1,80	0,4009	-	0,4009
2	FeP2 (ACN) <sup>e</sup>	0	-	1,60	0,3279		0,3279
3	FeP1 (MeOH) <sup>e</sup>	0,346	0,077	0,820	0,1826	0,42	0,2596
4	FeP2 (MeOH) <sup>e</sup>	0,337	0,070	1,00	0,2083	0,34	0,2783
5	FeP1-HDL (ACN)	0,0211	0,229	0,0142	0,154	1,48	0,383
6	FeP2-HDL (ACN)	0,0588	0,555	0,0404	0,381	1,45	0,936
7	HDL + Cicloexano + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - ACN <sup>f</sup>	0,0195	-	0,0130	-	1,5	-
8	Controle: Cicloexano/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /ACN <sup>f</sup>	0,0162	-	0,0136	-	1,2	-
9	Controle: Cicloexano/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /MeOH <sup>f</sup>	0	-	0,360	-	-	-
10	Controle: HDL/Cicloexano/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /MeOH <sup>f</sup>	0	-	0,310	-	-	-

<sup>a</sup>Condições de reação: **FeP**/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Substrato - proporção molar 1:200:6000, acetonitrila (ACN) ou metanol (MeOH) como solvente, agitação e temperatura ambiente, 1 hora de reação.

<sup>b</sup>**FeP1 = [Fe(TSPP)Na<sub>4</sub>]Cl** e **FeP2 = [Fe(TSPP)H<sub>4</sub>]Cl**

<sup>c</sup>TON: Número de *turnover* = mol do produto cicloexanol (c-ol) ou cicloexanona (c-ona) / mol de catalisador **FeP**.

<sup>d</sup>TON Total: Número de *turnover* total = mol de produto (álcool+cetona) / mol catalisador **FeP**.

<sup>e</sup>Catálise de fase homogênea usando **FeP1** e **FeP2** como catalisador.

<sup>f</sup>Reação controle: reação na ausência de catalisador.

Levando-se em conta que o solvente utilizado nessa reação foi acetonitrila, onde ambas as metaloporfirinas **FeP1** e **FeP2** são pouco solúveis e que o oxidante utilizado foi o peróxido de hidrogênio, os resultados obtidos mostrando majoritariamente a formação de cetona, sugerem que a baixa solubilidade das ferroporfirinas nesse meio limitou as suas ações catalíticas e a observação da cetona pode estar relacionada principalmente pela ação apenas do agente oxidante na conversão do substrato (Reações 1 e 2, **TABELA 1**).

A predominância do produto cetona sugere que o oxidante peróxido de hidrogênio pode ter sofrido uma clivagem homolítica da ligação O-O, levando a formação do radical hidroxila  $\cdot\text{OH}$  que é uma espécie altamente reativa em reações de oxidação. A formação do radical hidroxila  $\cdot\text{OH}$  não favorece a formação da espécie catalítica ativa ferrilporfirina  $\pi$ -cátion. Além disso, esta espécie radicalar pode ser responsável pela oxidação do alcano a cetona apenas [105,106].

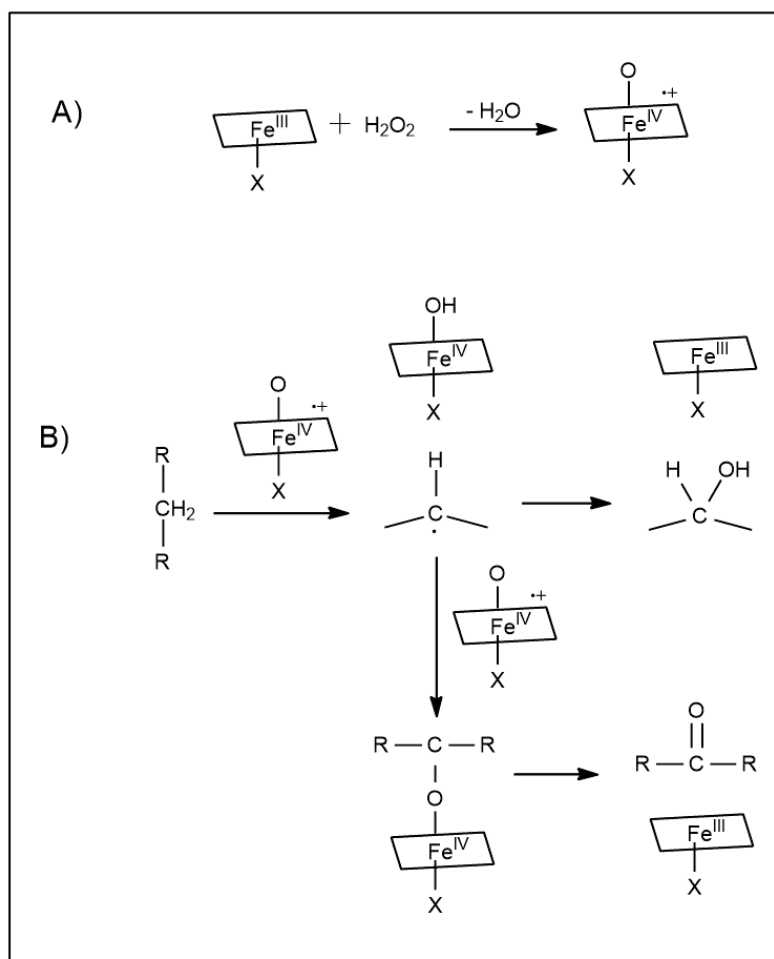
Em metanol, onde ambos os complexos ferro(III)porfirina são mais solúveis (mas não completamente solúveis) (Reações 3 e 4, **TABELA 1**) observa-se uma distribuição de produtos e a formação de álcool e cetona para ambos os complexos, sugerindo que a reação de oxidação neste caso pode estar sendo dirigida via ação catalítica da ferro(III)porfirina, por exemplo, por intermédio da formação da espécie catalítica ferrilporfirina  $\pi$ -cátion, espécie amplamente admitida como espécie catalítica ativa na reação entre ferroporfirinas e doadores de oxigênio, a exemplo do peróxido de hidrogênio, formada por meio da clivagem heterolítica da ligação O-O [107,108]. Neste solvente, ambas as metaloporfirinas apresentam resultados similares de rendimento para o álcool e cetona. No entanto, ainda se observa maior produção de cetona em relação ao álcool (Reações 3 e 4).

Existem resultados na literatura [109] que mostram que sistemas de oxidação utilizando ferro(III)porfirinas e peróxido de hidrogênio como oxidante, em solventes próticos (por exemplo metanol), levam a clivagem heterolítica da ligação O-O do oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  favorecendo a formação da espécie catalítica ativa ferrilporfirina  $\pi$ -cátion (**FIGURA 21**). Essa espécie catalítica é responsável por promover a oxidação do substrato, levando majoritariamente a formação de álcool seletivamente, embora a cetona também seja produzida [109].

Apesar disso, essa espécie catalítica ainda pode reagir com outras moléculas do oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ , fazendo com que diminua a quantidade de oxidante disponível no meio e levando a uma baixa conversão do substrato cicloexano, como foi observado [101].



FIGURA 21. (A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PRODUÇÃO DA ESPÉCIE CATALÍTICA ATIVA FERRIL PORFIRINA  $\pi$ -CÂTION PELA REACAO DE UMA FERROPORFIRINA E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO [101] PARA POSTERIOR REAÇÃO (B) COM UM SUBSTRATO (R-C-R) LEVANDO A PRODUÇÃO DE ÁLCOOL E CETONA [108,109].



Após a imobilização de ambas as **FeP** no HDL (catálise heterogênea), observou-se que o sólido **FeP2-HDL** foi o catalisador mais eficiente na reação de oxidação do cicloexano mesmo em meio de acetonitrila, com um número de turnover (ciclos catalíticos – TON) total de 936 *versus* TON total de 384 para o sólido **FeP1-HDL** (TABELA 1, Reações 5 e 6). Observa-se também que ambos os sólidos apresentam diferente seletividade para o álcool comparado à reação em meio homogêneo, formando aproximadamente 1,5 vezes mais álcool do que cetona.

Estes resultados sugerem que as espécies catalíticas (FIGURA 21, etapa A) possam ser formadas e estarem mais disponíveis para atuarem na reação, tendo em vista que elas podem estar uniformemente distribuídas ao longo de toda a superfície do HDL, superando assim o aspecto de insolubilidade observada nas reações realizadas em meio homogêneo.

A imobilização desses complexos na superfície do HDL pode promover uma maior estabilização da espécie catalítica ativa, no sentido de diminuir a probabilidade de ocorrerem

reações indesejadas (como, por exemplo, uma espécie catalítica ativa atacar outra metaloporfirina ainda não ativada, causando a sua destruição de forma oxidativa ou, até mesmo de atacar outra molécula de oxidante) durante a reação. Tais processos podem resultar em última instância na diminuição da eficiência catalítica do sistema [17,110].

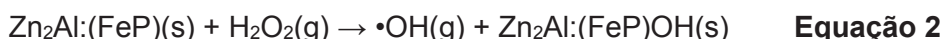
A **FeP2** é a metaloporfirina que apresenta contra íons  $H^+$  nos grupos sulfonato. A presença desses íons de alguma forma pode ter contribuído para que esse sólido fosse mais eficiente como catalisador na reação de oxidação do cicloexano.

O sistema catalítico em questão, como já foi dito, foi analisado por meio de cálculos teóricos baseados no método Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Os cálculos efetuados visaram obter a energia do estado de transição e as principais modificações estruturais envolvidas no processo de clivagem do  $H_2O_2$  pelo catalisador e a formação da espécie oxoferroporfirina para ambos os catalisadores **FeP1-HDL** e **FeP2-HDL** [74].

O modelo utilizado para o desenvolvimento dos calculos teóricos foi baseado no trabalho reportado por Costa e colaboradores [70]. Construiu-se uma supercela ( $2\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° ( $Zn_4Al_2(OH)_{12}(CO_3) \cdot 4H_2O$ ). Os parâmetros de cela unitária otimizados foram  $a = 3,12 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,16 \text{ \AA}$ ,  $c = 23,31 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87,78^\circ$ ,  $\beta = 91,00^\circ$  and  $\gamma = 120,72^\circ$ , com um erro relativo abaixo de 2,90%.

Todos os cálculos baseados em *ab initio* foram realizados utilizando os códigos disponíveis no pacote Quantum Espresso [77].

Baseado nos resultados obtidos pelos cálculos foi observado que durante a formação da espécie oxoferroporfirina existe um mínimo de energia entre um estágio inicial e final. Este mínimo de energia corresponde à formação da ligação da hidroxila ao ferro(III) da metaloporfirina. Esse modelo pode ser melhor entendido separando os processos em duas etapas:

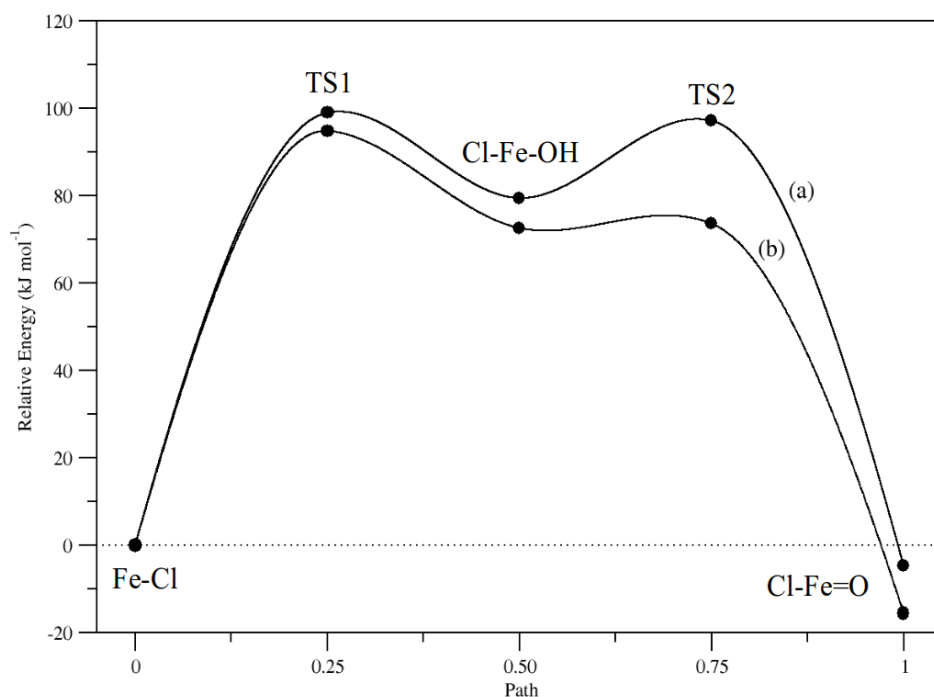


Onde  $Zn_2Al:(FeP)(s)$ ,  $Zn_2Al:(FeP)OH(s)$  e  $Zn_2Al:(FeP)O(s)$  são respectivamente a metaloporfirina imobilizada na superfície do HDL, uma hidroxila ligada ao ferro(III) da metaloporfirina e o oxigênio ligado ao ferro da metaloporfirina.

Como representado na **FIGURA 22**, observa-se que os resultados de cálculos mostram que a barreira de energia relativa para a formação do intermediário Cl-Fe-OH foi maior para o sólido **FeP1-HDL**, sendo que a barreira de energia relativa mais significativa foi na formação do estado de transição TS2 (sólido **FeP1-HDL**), com uma diferença de 23,5 kJ mol<sup>-1</sup> em relação ao sólido **FeP2-HDL**.

Essas diferenças de energia entre os estados de transição observados ajudam a explicar o maior valor de TON obtido para o sólido **FeP2-HDL** em relação ao sólido **FeP1-HDL**. A menor barreira de energia relativa observada para o sólido **FeP2-HDL** favorece a formação da espécie catalítica ativa, tornando o catalisador cineticamente mais eficiente.

**FIGURA 22. ENERGIA RELATIVA ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) DE FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES OXOFERROPORFIRINA CALCULADOS POR DFT. A) FeP1-HDL E B) FeP2-HDL [74].**



Além disso, foram realizados cálculos para entender melhor se a estrutura da metaloporfirina sofre alguma perturbação após o processo de imobilização no sólido HDL.

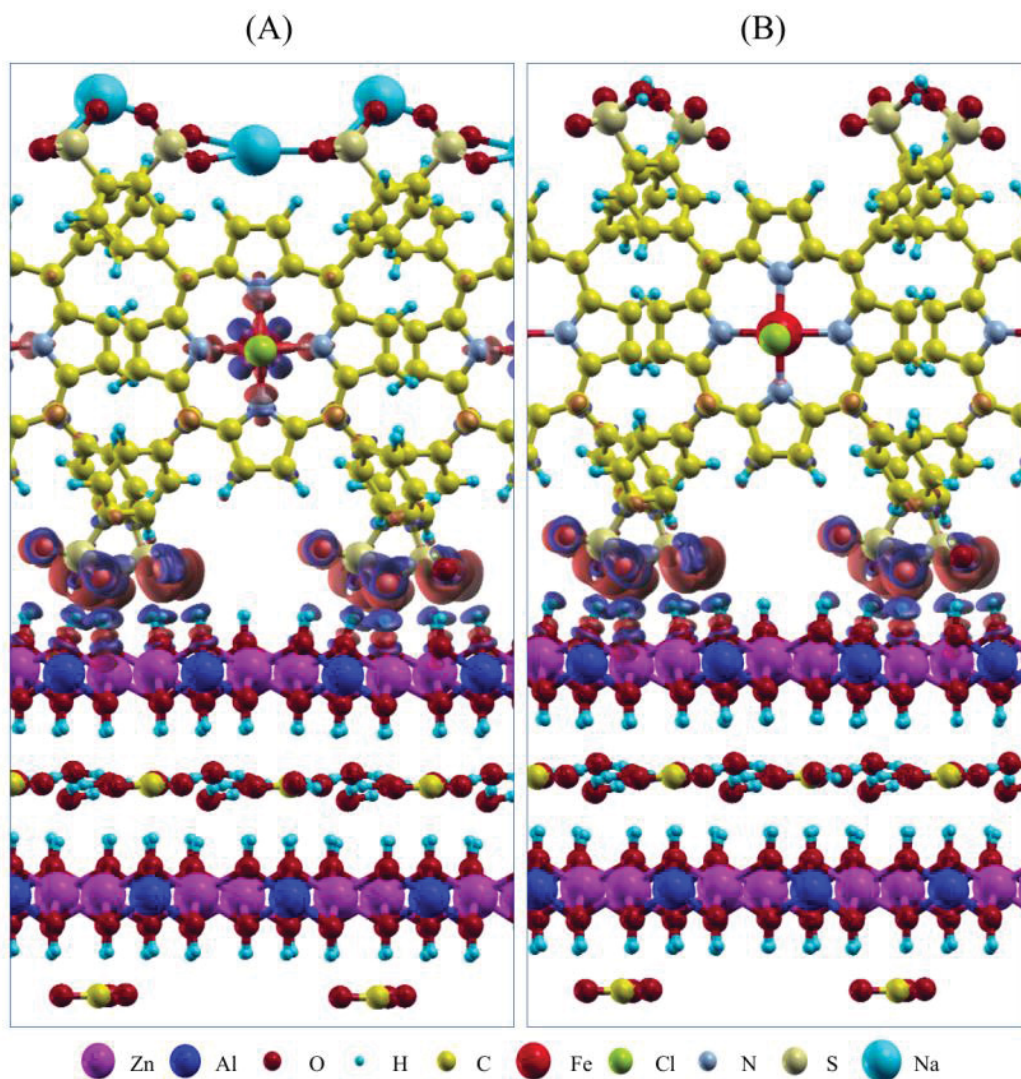
Foi observado que para ambos os sólidos **FeP1-HDL** e **FeP2-HDL** ocorre uma interação de transferência de carga entre dois grupos sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ) das metaloporfirinas e os grupos OH que compõem a superfície do HDL. Esses cálculos sugerem que os complexos devem estar localizados na superfície do sólido e não intercalados entre as lamelas.

Contudo, a principal diferença observada foi que para a metaloporfirina **FeP1** imobilizada, a presença dos íons  $\text{Na}^+$  levam a uma redistribuição de densidade eletrônica entre os átomos de nitrogênio do anel porfirínico e o íon ferro(III), representado pelos lóbulos observados no centro do macrociclo da **FIGURA 23** (A). Esse fenômeno de redistribuição eletrônica não é observado para a metaloporfirina **FeP2**, que contém com contra íons o  $\text{H}^+$ .

Esta informação sugere que a presença de diferentes contra íons nos grupos sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ) pode afetar a atividade catalítica da metaloporfirina. E de fato, essa é uma

informação que corrobora os resultados catalíticos obtidos com esses sólidos, onde observou-se que o catalisador **FeP2-HDL** foi mais eficiente em relação ao catalisador **FeP1-HDL** na reação de oxidação do cicloexano.

**FIGURA 23. DIFERENÇA DE DENSIDADE DE CARGA ENTRE AS METALOPORFIRINAS ANIÔNICAS COM CONTRA ÍONS  $\text{Na}^+$  (A – FeP1) E COM CONTRA ÍONS  $\text{H}^+$  (B – FeP2). OS LÓBULOS VERMELHOS INDICAM EXCESSO DE DENSIDADE DE CARGA. OS LÓBULOS EM AZUL INDICAM UM DÉFICIT DE DENSIDADE DE CARGA [74].**



## 1.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Foram preparadas metaloporfirinas aniônicas de ferro(III) - (**[Fe(TSPP)Cl]<sup>4-</sup>**) com os contra-íons Na<sup>+</sup> e H<sup>+</sup> e caracterizadas por espectroscopia eletrônica UVVIS.

A troca iônica dos contra-íons dos grupos sulfonato dessa metaloporfirina (troca de íons sódio por íons hidrogênio) foi realizada utilizando uma coluna cromatográfica preenchida com a resina de troca iônica ácida Procidil e a troca iônica foi confirmada pela técnica de ICP-OES. Essa análise mostrou uma relação entre os íons Na<sup>+</sup>/Fe<sup>3+</sup> encontrada para **FeP2 [Fe(TSPP)H<sub>4</sub>]Cl** foi de 0,4, o que indica que para cada íon ferro(III) há menos de 1 íon sódio presente no complexo. Esses resultados sugerem que a troca iônica dos íons sódio presentes na **FeP1** por íons hidrogênio após passagem pela coluna cromatográfica e resultando no complexo **FeP2** foi eficiente.

Estas metaloporfirinas foram imobilizadas em um hidróxido duplo lamelar (HDL) de Zn<sub>2</sub>Al que foi previamente sintetizado pelo método da hidrólise da ureia. Os sólidos resultantes foram caracterizados por difratometria de raios X cujos resultados confirmaram a manutenção das características do sólido lamelar. Além disso, a presença das metaloporfirinas nos sólidos foi confirmada utilizando a técnica de espectroscopia eletrônica UVVIS de amostra sólida.

Todos os compostos sintetizados (metaloporfirinas e os sólidos de HDL com as metaloporfirinas imobilizadas) foram investigados como catalisadores de fase homogênea e de fase heterogênea na reação de oxidação do cicloexano, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante na presença dos solventes acetonitrila ou metanol.

Nas reações em meio homogêneo utilizando acetonitrila como solvente, ambos os complexos de ferro(III)porfirina se apresentaram pouco solúveis e os resultados obtidos foram muito similares, obtendo-se somente cetona como produto. Esse resultado é atribuído à baixa solubilidade dos complexos no meio de reação, o que dificulta a formação da espécie catalítica, supostamente, a ferril porfirina  $\pi$ -cátion. Além disso o produto cetona formado pode ser oriundo majoritariamente da ação do oxidante peróxido de hidrogênio, responsável por gerar os radicais <sup>•</sup>OH, por meio da clivagem homolítica da ligação O-O, que são altamente reativos e podem promover a oxidação do alcano majoritariamente a cetona.

Quando as reações foram conduzidas utilizando metanol como solvente, observou-se uma maior solubilização dos complexos, o que se refletiu na obtenção de uma distribuição de produtos com a formação de álcool e de cetona para ambos os complexos, sugerindo que a maior solubilidade dos complexos nesse solvente possa estar favorecendo a formação da espécie catalítica levando a reação a ocorrer também via rota catalítica formando então o produto álcool.

Utilizando os sólidos de HDL contendo as ferroporfirinas imobilizadas como catalisadores de fase heterogênea, observou-se que o sólido **FeP2-HDL** foi o catalisador mais eficiente na reação de oxidação do cicloexano, com TON total de 936 *versus* TON total de 384 para o sólido **FeP1-HDL**. Além disso ambos os sólidos apresentam diferente seletividade para o álcool comparado à reação em meio homogêneo, sendo o sólido **FeP2-HDL** aproximadamente 1,5 vezes mais seletivo para o álcool do que para a cetona.

Apesar dos resultados catalíticos obtidos para ambos os sistemas (homogêneo e heterogêneo), serem inexpressivos do ponto de vista de conversão do cicloexano aos produtos, já se esperava que essa ferroporfirina não fosse atuar como um bom catalisador para essa classe de reações visto não apresentar vantagens estruturais que levam a um melhor desempenho catalítico apresentado, por exemplo por porfirinas de segunda geração (aquelas que apresentam a presença de grupos retiradores de densidade eletrônica, a exemplo dos halogênios ou ainda grupos volumosos que possam impedir a aproximação de espécies catalíticas em solução levando a sua desativação) . No entanto, os resultados catalíticos foram importantes para se avaliar a influência dos diferentes contra íons ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$ ) na atividade catalítica de metaloporfirinas de ferro(III) imobilizadas em hidróxidos duplos lamelares, e relacionar os resultados obtidos com cálculos teóricos, visando compreender de que forma esses íons atuam nesse sistema.

Os resultados catalíticos obtidos corroboram os resultados obtidos pelos cálculos teóricos, por meio da utilização do método de Teoria de Funcional de Densidade (DFT). Por meio dos cálculos foi possível inferir que há uma redistribuição de densidade eletrônica localizada sobre os nitrogênios pirrólicos e o íon de ferro(III) na metaloporfirina **FeP1**, sendo que essa característica não foi observada na metaloporfirina **FeP2**. A esta redistribuição de densidade eletrônica pode ser atribuídos os diferentes resultados catalíticos obtidos, sendo o sólido contendo a metaloporfirina **FeP2** mais eficiente em relação ao sólido com a metaloporfirina **FeP1**. Além disso, os cálculos teóricos mostraram que a interação dos íons  $\text{Na}^+$  com os grupos sulfonato levam a um aumento na barreira energética para a formação da espécie catalítica ativa, e esse aumento é o responsável pelo menor desempenho catalítico observado em relação à metaloporfirina que contém  $\text{H}^+$  como contra íons.

Os estudos catalíticos aqui apresentados levaram a resultados interessantes que mostraram diferenciação de atividade dependendo do solvente empregado na reação bem como do contra íon presente no complexo porfirínico.

## CAPÍTULO 2

Síntese de sólidos baseados em hidróxidos duplos lamelares (HDL) intercalados com ânions tungstato e molibdato e investigação da atividade catalítica dos materiais resultantes em reações diversas únicas e sequenciais



## 2.1. Objetivos Específicos Capítulo 2

- Preparar, purificar e caracterizar uma série de hidróxidos duplos lamelares intercalados com íons tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  e molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

- Investigar a atividade catalítica dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com íons tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  e molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  como catalisadores nas reações de oxidação do cicloexano utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante e na reação de redução *Meerwein-Ponndorf-Verley* (MPV) empregando como reagentes a cicloexanona e o isopropanol.

- Investigar os hidróxidos duplos lamelares intercalados com íons tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  e molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  como catalisadores em reações sequenciais.



# Parte I

Na primeira parte do **Capítulo 2** são relatados os esforços iniciais para o desenvolvimento de estratégias de síntese e caracterização de hidróxidos duplos laminares (HDL) intercalados com íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  ou tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  para o posterior uso desses sólidos como catalisadores de fase heterogênea em reações diversas.

Primeiramente será apresentado o procedimento de síntese e caracterização de hidróxidos duplos laminares de  $\text{Zn}_2\text{Al}$  e intercalação dos íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  ou tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  seguindo metodologia descrita na literatura.

Em seguida serão relatados os primeiros esforços para se delinear condições experimentais mínimas para uso dos compostos e reações catalíticas e os resultados obtidos na utilização desses compostos como catalisadores de fase heterogênea na reação de oxidação do cicloexano com peróxido de hidrogênio como oxidante e na reação de redução MPV entre cicloexanona e isopropanol.

## 2.1.2 METODOLOGIA

### 2.1.2.1. Síntese de hidróxidos duplos lamelares intercalados com íons molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

O procedimento de síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDL)  $\text{Zn}_2\text{Al}$  seguiu a metodologia descrita no trabalho de Xue e colaboradores [111].

Para a síntese do sólido contendo tungstato (denominado aqui por **HDL-W**), os sais de  $\text{ZnCl}_2$  (1,833 g - 13,4 mmol) e  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1,593 g - 6,6 mmol) foram dissolvidos separadamente em 25 mL de água desionizada. Em seguida,  $\text{NaOH}$  (1,399 g - 35 mmol) e  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3,298 g - 10 mmol) foram dissolvidos separadamente em 25 mL de água desionizada. As quatro soluções preparadas foram simultaneamente e lentamente adicionadas em 50 mL de água desionizada sob agitação e temperatura ambiente. O pH da mistura de reação foi monitorado com um potenciômetro e mantido constante em torno de 8,5 durante todo o período de adição das soluções que durou aproximadamente 2 horas. Finalizada a adição das soluções, aumentou-se a temperatura do sistema até 50 °C e manteve-se a solução sob agitação por um período de 6 horas. Ao fim do tempo de reação, a dispersão branca opaca formada foi centrifugada e o sólido resultante lavado com água destilada por quatro vezes, seguida pela lavagem com etanol por mais quatro vezes. O sólido resultante foi seco em estufa a 80 °C por 12 horas.

O mesmo procedimento foi utilizado para a síntese do HDL contendo o íon molibdato intercalado (denominado de **HDL-Mo**). Neste caso utilizou-se 2,419 g (10 mmol) do sal  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Para a obtenção do HDL contendo íons carbonato intercalado (aqui denominado de **HDL- $\text{CO}_3^{2-}$** ), procedeu-se de forma semelhante a descrita para obtenção dos sólidos **HDL-W** ou **HDL-Mo** entretanto utilizando 1,059 g (10 mmol) da sal  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em lugar dos sais de tungstato ou molibdato.

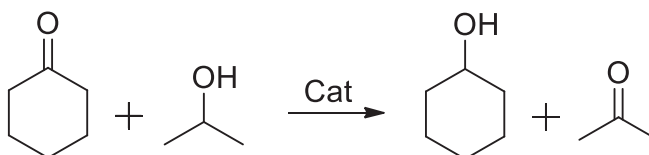
Todos os sólidos preparados, **HDL-W**, **HDL-Mo** e **HDL- $\text{CO}_3^{2-}$**  foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia vibracional Raman, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura.

### 2.1.2.2 Investigação da atividade catalítica dos sólidos HDL-W E HDL-Mo na reação de redução *Meerwein-Ponndorf-Verley* (MPV) – Condições preliminares

Os sólidos **HDL-W**, e **HDL-Mo** foram investigados como catalisadores de fase heterogênea na reação de redução *Meerwein-Ponndorf-Verley* (MPV) entre os reagentes cicloexanona e isopropanol (**FIGURA 24**).

As reações foram realizadas em um frasco de 2 mL com agitação em temperatura de 65 °C e na ausência de luz por 6 horas. A relação em quantidade de matéria cicloexanona/isopropanol foi de 1:2 e a quantidade de catalisador foi de 10% m/m em relação a massa de cicloexanona utilizada.

**FIGURA 24. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY (MPV) ENTRE CICLOEXANONA E ISOPROPANOL. CAT = CATALISADOR.**



Aproximadamente 25 mg do sólido **HDL-W** ou **HDL-Mo** foram adicionados no frasco de reação, seguido pela adição de 320 µL de isopropanol (4,1 mmol) e 270 µL de cicloexanona (2,5 mmol). O frasco foi mantido sob agitação a temperatura de 65 °C por 6 horas. Ao fim da reação, o sobrenadante foi separado do catalisador por centrifugação. O sólido foi lavado exaustivamente com acetonitrila. O sobrenadante da reação e o solvente de lavagem foram transferidos para um balão volumétrico e analisados por cromatografia de fase gasosa. A quantidade dos produtos foi determinada pela metodologia de padronização interna, usando *n*-octanol como padrão interno.

As reações controle foram realizadas usando o mesmo procedimento, na presença do sólido **HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>** como catalisador controle e usando somente cicloexanona/isopropanol (sem adição de qualquer sólido).

### 2.1.2.3 Investigação da atividade catalítica dos sólidos HDL-W e HDL-Mo na reação de redução *Meerwein-Ponndorf-Verley* (MPV) – Tentativa de otimização das condições de reação

Nessa etapa do trabalho, buscou-se investigar novas condições de reação com o objetivo de otimizar os resultados de catálise obtidos nas reações realizadas em condições preliminares, descritas no item **2.1.2.2**.

O primeiro parâmetro modificado visando a otimização das condições de reação foi a quantidade de catalisador. Variou-se a quantidade de catalisador entre 25 mg (10% m/m), 50 mg (20% m/m) e 100 mg (40% m/m) em relação a massa da ciclohexanona. Além disso, manteve-se a relação em quantidade de matéria entre ciclohexanona e isopropanol em 1:2.

Tendo em vista o aumento na quantidade de catalisador, foi necessária a adição de 1 mL de acetonitrila como solvente. A adição dessa quantidade de solvente foi necessária pois, caso contrário, a agitação eficiente da reação ficaria comprometida. Sendo assim, salvo as modificações aqui descritas, todas as reações foram realizadas seguindo o procedimento descrito no item **2.1.2.2**.

O segundo parâmetro modificado nessa tentativa de otimização das condições de reação foi a variação na relação ciclohexanona/isopropanol, onde utilizou-se um excesso em quantidade de matéria de 10 vezes de isopropanol em relação à ciclohexanona. A nova relação entre os reagentes ciclohexanona/isopropanol passou a ser 1:10.

Seguindo essas modificações, aproximadamente 50 mg (20% m/m) do sólido **HDL-W** ou **HDL-Mo** ou **HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>** foram adicionados no frasco de reação, seguido da adição de 1500 µL de isopropanol (25 mmol) e 270 µL de ciclohexanona (2,5 mmol). O frasco foi mantido sob agitação a uma temperatura de 65 °C por 6 horas. O procedimento realizado para a extração e quantificação do produto formado foi o mesmo descrito no item **2.1.2.2**.

#### **2.1.2.4 Planejamento Fatorial das condições de Reação de redução *Meerwein-Ponndorf-Verley* (MPV)**

Após os processos de otimização das condições de reação descritos no item **2.1.2.3**, elaborou-se um planejamento fatorial (2<sup>3</sup>) das reações catalíticas investigadas com os sólidos **HDL-W** e **HDL-Mo** de modo a relacionar os parâmetros considerados mais importantes e de maior influência para investigação da atividade catalítica desses catalisadores, na reação de redução MPV entre ciclohexanona e isopropanol.

As variáveis foram avaliadas por meio das médias dos fatores e dois níveis e com triplicata no ponto central (m), conforme (**TABELA 2**), totalizando 22 experimentos para cada um dos sólidos. Os parâmetros utilizados no planejamento fatorial foram: quantidade de catalisador, tempo de reação e temperatura de reação (**TABELA 2**).

A relação entre os reagentes ciclohexanona e isopropanol foi estabelecida em 1:10. Ao frasco de reação foram adicionados 1500 µL de isopropanol (25 mmol) e 270 µL de ciclohexanona (2,5 mmol), seguido das modificações apresentadas na **TABELA 2**. O frasco foi mantido sob agitação. O procedimento realizado para a extração e quantificação do produto formado é o mesmo que foi descrito no item **2.1.2.2**.

**TABELA 2. RELAÇÃO DE ENSAIOS REALIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL (2<sup>3</sup>) DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO MPV CATALISADAS PELOS SÓLIDOS HDL-W E HDL-Mo.**

Reação	Catalisador (% m/m)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
1	5	1	30
2	20	1	30
3	5	8	30
4	20	8	30
5	5	1	70
6	20	1	70
7	5	8	70
8	20	8	70
9 (m)	12,5	4,5	50
10 (m)	12,5	4,5	50
11 (m)	12,5	4,5	50

#### 2.1.2.5 Investigação da atividade catalítica dos sólidos HDL-W e HDL-Mo na reação de oxidação do cicloexano – Estabelecimento de condições de reação.

As condições de reação investigadas para esses sólidos foram baseadas no trabalho de Halligudi e colaboradores [112]. Os sólidos **HDL-W**, e **HDL-Mo**, foram investigados como catalisadores de fase heterogênea na reação de oxidação do cicloexano, utilizando como oxidante o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (**FIGURA 10**).

As reações de oxidação do cicloexano foram realizadas em um frasco de 5 mL e uma relação em quantidade de matéria substrato/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:1. A quantidade de catalisador utilizada foi de 10% m/m em relação à quantidade de substrato cicloexano.

Cerca de 85 mg do **HDL-W** ou **HDL-Mo** foram adicionados ao frasco de reação (*vial*), seguido pela adição de 1,1 mL de cicloexano e 1,130 mL de solução aquosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% m/v. Além disso, adicionou-se 1 mL de acetonitrila como solvente da reação. O frasco foi mantido sob agitação e ausência de luz por 6 horas a uma temperatura de 60 °C. Ao final da reação, o sobrenadante foi separado do catalisador por centrifugação. O sólido foi lavado exaustivamente com o solvente da reação. O sobrenadante da reação e o solvente de lavagem foram transferidos para um balão volumétrico e analisados por cromatografia de fase gasosa. A quantidade dos produtos foi determinada pela metodologia de padronização interna, usando *n*-octanol como padrão interno.

As reações controle na presença do **HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>** e/ou utilizando somente os reagentes foram realizadas usando o mesmo procedimento.

## 2.1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.1.3.1. Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) intercalados com íons molibdato (HDL-Mo), tungstato (HDL-W) e carbonato (HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

Os hidróxidos duplos lamelares Zn<sub>2</sub>Al foram preparados para serem utilizados como suportes para a intercalação de diferentes íons - CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Esses sólidos foram idealizados e preparados visando sua utilização como catalisadores de fase heterogênea em reações de oxidação do cicloexano, e como catalisadores na reação de redução *Meerwein-Ponndorf-Verley* (MPV) entre cicloexanona e isopropanol.

Os sólidos preparados foram analisados pela técnica de difração de raios X de pó (**FIGURA 25** a, b e c).

Para o HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (**FIGURA 25** a) são observados os picos referentes aos planos de difração *hkl* (003), (006) e (009). A presença desses picos no difratograma sugerem que o sólido lamelar foi formado com uma orientação do empilhamento das lamelas ao longo do eixo c no espaço.

Os picos de difração referentes aos planos *hkl* (110) e (113) também se destacam no difratograma e são atribuídos ao crescimento das lamelas na direção dos eixos a e b no espaço. A presença desses picos no difratograma pode ser relacionada à distância entre os metais que formam as lamelas do HDL.

Além disso, observa-se a intensidade dos picos, tanto daqueles referentes ao crescimento das lamelas no eixo c, quanto aos referentes ao crescimento nos eixos a e b, sugerindo que houve a formação do composto lamelar de interesse com uma boa cristalinidade.

A família de picos de difração apresentada no difratograma do HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> bem como os valores de ângulo em 2θ é típica dos HDL contendo esse ânion intercalante [98-100].

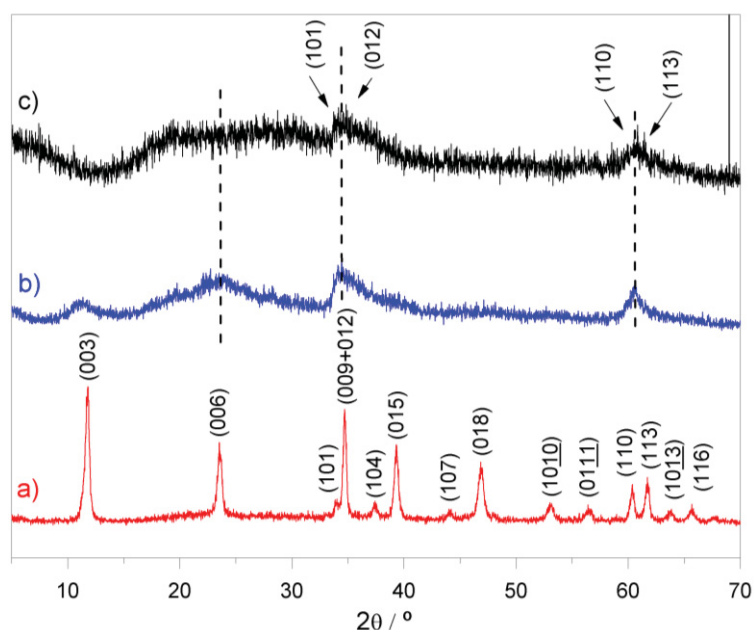
Utilizando a lei de Bragg foi possível determinar o valor do espaçamento basal característico do sólido analisado. Baseando-se no pico referente ao plano 006 (aproximadamente em 23 graus em valores de 2θ) o valor do espaçamento basal calculado foi de 7,6 Å e está de acordo com o que é encontrado na literatura para essa classe de sólidos e típico da intercalação de íons carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) como era esperado [98-100].

Na **FIGURA 25** b é apresentado o difratograma do HDL-Mo. Os picos correspondentes aos planos (003), (006), (101), (012), (110) e (113) são semelhantes aos observados no difratograma do HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (**FIGURA 25** a). Porém, esses picos são bem mais alargados e pouco intensos. Esse padrão de difração observado sugere que o sólido

formado é menos cristalino, mas, que ainda assim houve a formação de cristais constituídos por lamelas empilhadas ao longo da direção do eixo c [111].

O difratograma do **HDL-W** (FIGURA 25 c) mostra resultado diferente em relação ao que foi observado para o sólido contendo o íon molibdato. Praticamente não se observa no difratograma os sinais referentes aos picos oriundos dos planos (003) e (006). Isso pode ser indício de que houve pouco crescimento das lamelas ao longo da direção do eixo c, isto é, sugerindo a formação de um sólido delaminado em relação ao **HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>** e ao **HDL-Mo** [111]. Contudo, é possível identificar a presença de picos de difração que podem ser atribuídos como sendo oriundos dos planos (012) e (110). A presença do pico de difração na região de 60° em 2θ é um indício de que houve o crescimento das lamelas no plano. Porém, assim como no **HDL-Mo** esses sinais são alargados e com pouca intensidade, sugerindo uma baixa cristalinidade do sólido.

**FIGURA 25. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS: A) HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> B) HDL-Mo E C) HDL-W.**



Devido a baixa intensidade ou ausência dos picos basais (003), (006) e (009), não foi possível determinar o espaçamento basal e, conseqüentemente, inferir sobre a intercalação dos íons molibdato ou tungstato nos sólidos preparados. No entanto, para identificar a presença dos ânions tungstato **WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** ou molibdato **MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** nos sólidos sintetizados, foram realizadas análises de espectroscopia Raman (FIGURA 26).

O ânion molibdato **MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** exibe um modo vibracional no espectro Raman referente ao estiramento da ligação Mo=O<sub>t</sub> (molibdênio-oxigênio terminal) em frequência com valor de

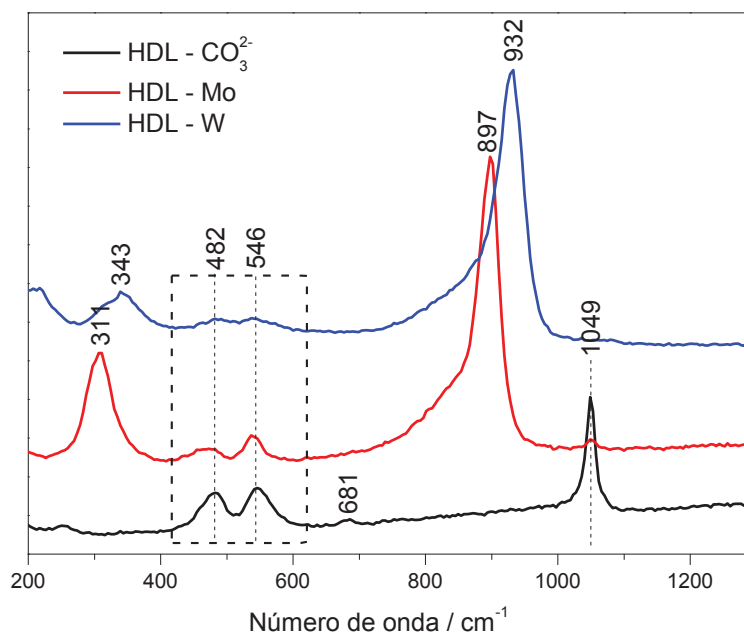
número de onda de  $\nu_1=898\text{ cm}^{-1}$  e um modo vibracional referente a deformação angular  $\text{Mo}=\text{O}$  em  $\delta=320\text{ cm}^{-1}$ . O ânion heptamolibdato  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  é facilmente distinguível do ânion molibdato pois apresenta modos vibracionais em regiões distintas, como o estiramento da ligação  $\text{Mo}=\text{O}_t$  em  $\nu_1=947\text{ cm}^{-1}$  e uma banda referente ao modo vibracional oriundo da deformação angular  $\text{M}=\text{O}$  em  $\delta=340\text{ cm}^{-1}$ . Como pode ser visto na **FIGURA 26** os sinais observados confirmam que o sólido **HDL-Mo** sintetizado é composto principalmente por ânions molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  [113].

Para o **HDL-W** observa-se no espectro Raman (**FIGURA 26**) a presença de bandas na região  $\nu_1=933\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas a modos vibracionais de estiramento simétrico da ligação  $\text{W}=\text{O}_t$ , além da presença de uma banda na região de  $\delta=324\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação angular da ligação  $\text{W}=\text{O}$ . Estas bandas observadas confirmam que o sólido **HDL-W** sintetizado é composto principalmente por ânions tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  [114].

Para o sólido **HDL- $\text{CO}_3^{2-}$**  o íon carbonato presente na região interlamelar apresenta uma banda em  $\nu_1=1049\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento simétrico C-O.

De modo geral, os espectros vibracionais Raman para os compostos baseados em hidróxidos duplos lamelares (HDL) apresentam bandas na região entre 400 e 600  $\text{cm}^{-1}$ . Estes sinais são atribuídos ao estiramento simétrico das ligações M-O (metal-oxigênio) que compõe as unidades octaédricas estruturais do HDL [115-117].

**FIGURA 26. ESPECTROS RAMAN DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS HDL- $\text{CO}_3^{2-}$ , HDL-Mo E HDL-W.**



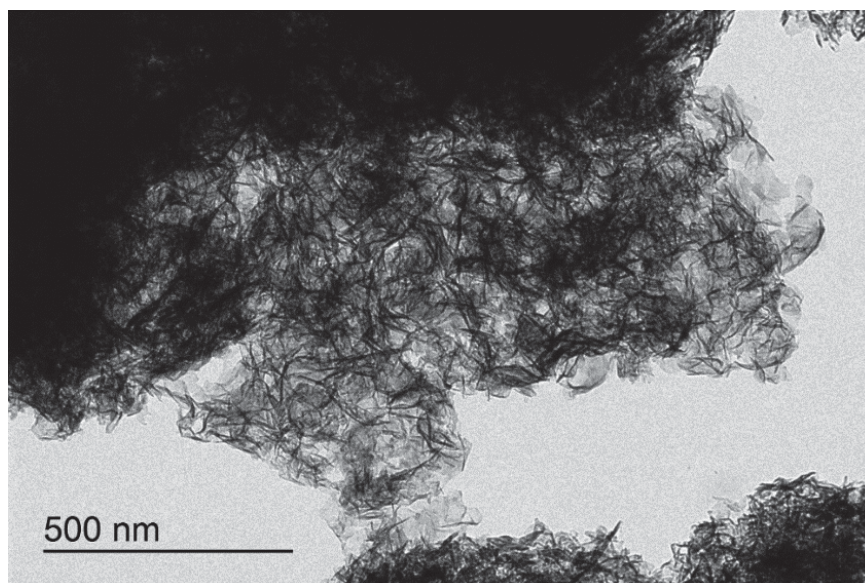


De modo geral, baseado nos resultados das análises de espectroscopia Raman, é possível inferir que os sólidos sintetizados **HDL-W** e **HDL-Mo** apresentam de fato em sua estrutura os íons tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  no **HDL-W** e íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  no **HDL-Mo**, como era esperado. Contudo, esta análise não traz informação acerca do modo de organização em que esses íons se encontram nos sólidos.

Os sólidos sintetizados também foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

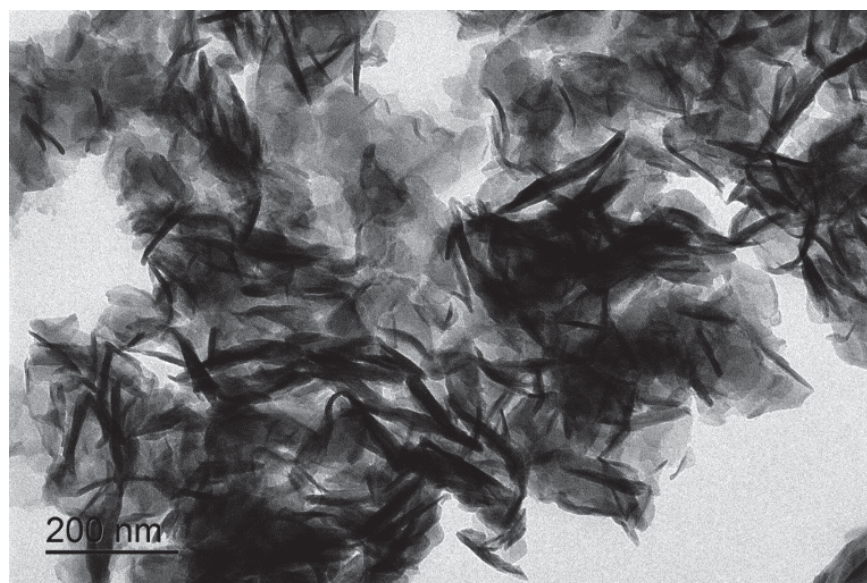
Para o **HDL-W** (**FIGURA 27**) observa-se pela imagem que o sólido é formado de aglomerados do tipo folhas ou trapos, que parecem crescer ao longo de planos e que praticamente não cresceram no sentido de um empilhamento de lamelas, perpendicular ao plano. Essa imagem corrobora a informação sugerida pelas análises de difração de raios X (**FIGURA 25 c**) no qual não são observados picos referentes ao empilhamento de lamelas na direção c, planos 003, 006 e 009.

**FIGURA 27. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO HDL-W.**



Para o **HDL-Mo** (**FIGURA 28**), resultado semelhante ao observado para o **HDL-W** também pode ser observado, presença de partículas na forma de trapos e lamelas. Além disso observa-se que o sólido parece ser formado também de aglomerados em pequenos blocos, sugerindo que pode ter havido um empilhamento de lamelas. Os resultados observados nas imagens também corrobora os resultados da difração de raios X (**FIGURA 25 b**) no qual são observados todos os picos referentes aos planos característicos para a classe dos materiais lamelares do tipo HDL, ainda que estes se apresentem alargados e com pouca intensidade.

**FIGURA 28. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO SÓLIDO HDL-Mo.**



### **2.3.2 Investigação da atividade catalítica dos sólidos HDL-W e HDL-Mo na reação de redução *Meerwein-Ponndorf-Verley* (MPV) – Condições preliminares**

Os **HDL-W**, **HDL-Mo** e **HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>** foram investigados como catalisadores na reação de redução MPV entre cicloexanona e isopropanol na condição preliminar descrita no item **2.1.2.2**. Os resultados obtidos para essas reações estão dispostos no gráfico apresentado na **FIGURA 29**.

Inicialmente, pode-se observar que na ausência de qualquer sólido (reação controle sem qualquer sólido de HDL, **FIGURA 29**) não houve a formação do produto da reação MPV esperado, o cicloexanol.

Quando a reação foi conduzida na presença do HDL contendo íons carbonato (reação controle – **HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**, **FIGURA 29**) no entanto, já se observa a formação de produto sugerindo que esse sólido, embora não apresente íons molibdato ou tungstato, apresenta atividade catalítica para essa reação. Observa-se que o **HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>** foi capaz de atuar como catalisador para essa reação, levando a conversão de 0,2  $\mu\text{mol}$  do produto cicloexanol.

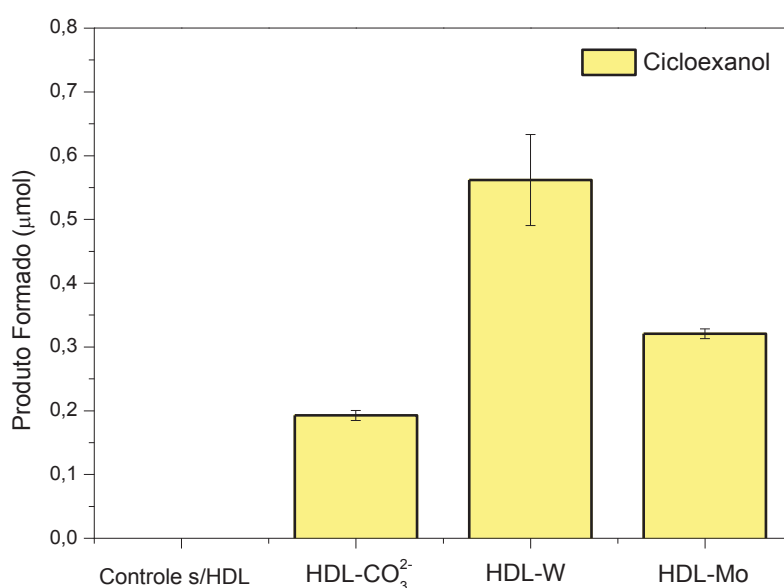
Esse resultado é semelhante ao que foi observado por Jiménez-Sanchidrián e colaboradores [50], que utilizaram um HDL de Mg/Al com íons carbonato intercalados e demonstraram que esse sólido foi capaz de promover a reação de redução MPV.

Os autores descrevem que a interação entre os reagentes e a superfície do HDL ocorre por meio de interações do tipo ácido-base, onde a superfície do sólido atua

forneendo sítios de ligação próximos disponíveis nos quais ambas as moléculas de álcool e do composto carbonílico (cetona ou aldeído) se ligam cada uma pelo seu átomo de oxigênio, favorecendo assim que ocorra a transferência de hidrogênio via estabelecimento de um intermediário cíclico de seis membros (esquema proposto na **FIGURA 3**).

O **HDL-W** foi o sólido que apresentou melhores resultados de conversão dos reagentes ao cicloexanol, levando a formação de quase 0,6  $\mu\text{mol}$  do produto em 6 horas de reação, contra aproximadamente 0,3  $\mu\text{mol}$  obtido com o sólido **HDL-Mo**. As possíveis razões para essa diferença catalítica serão melhores abordadas na segunda parte deste capítulo (**Parte II**). Contudo, baseando-se nas diferentes características físicas entre os sólidos, observadas pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (**FIGURA 27**), pode-se inferir que para o sólido **HDL-W**, o qual apresentou uma formação do tipo de folhas aglomeradas muito finas, essa organização estrutural pode propiciar uma maior quantidade superfícies e bordas expostas e, possivelmente ativa na catálise. Essa maior quantidade de bordas pode expor uma maior quantidade de sítios metálicos, fornecendo assim sítios de ligação adicionais que poderiam atuar promovendo a reação, além disso, um material com menores partículas favorece uma maior difusão dos reagentes pelo sólido, fenômeno esse que também pode levar a um aumento na atividade catalítica, como foi observado [118].

**FIGURA 29. REAÇÃO DE REDUÇÃO MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY (MPV) UTILIZANDO COMO CATALISADOR DE FASE HETEROGÊNEA OS SÓLIDOS HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HDL-W E HDL-Mo. CONDIÇÕES DE REAÇÃO: 10% m/m (25 mg) CATALISADOR, RELAÇÃO EM QUANTIDADE DE MATÉRIA CICLOEXANONA/ISOPROPANOL 1:2 - 2,5 mmol CICLOEXANONA E 4,1 mmol ISOPROPANOL.**



Por outro lado, para o **HDL-Mo** o que se observa é uma organização estrutural diferente, onde a maioria dos aglomerados observados está organizada em pequenos blocos, com uma menor exposição de bordas, causando um efeito contrário ao observado para o **HDL-W**. Essas diferenças morfológicas entre os dois sólidos podem, em parte justificar os resultados catalíticos aqui preliminarmente descritos. No entanto, o efeito da composição química dos sólidos será melhor discutido na **Parte II** visando entender essas diferenças catalíticas.

Quando se compara os resultados catalíticos obtidos para os **HDL-W** e **HDL-Mo**, nessas condições experimentais preliminarmente investigadas, com os resultados obtidos em relação ao sólido controle contendo íons carbonato, pode-se inferir que possa estar ocorrendo uma sinergia entre o sólido de HDL suporte e os íons tungstato ou molibdato presentes como ânions imobilizados.

### **2.1.3.3 Investigação da atividade catalítica dos sólidos HDL-W e HDL-Mo na reação de redução Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) – Tentativa de otimização das condições de reação**

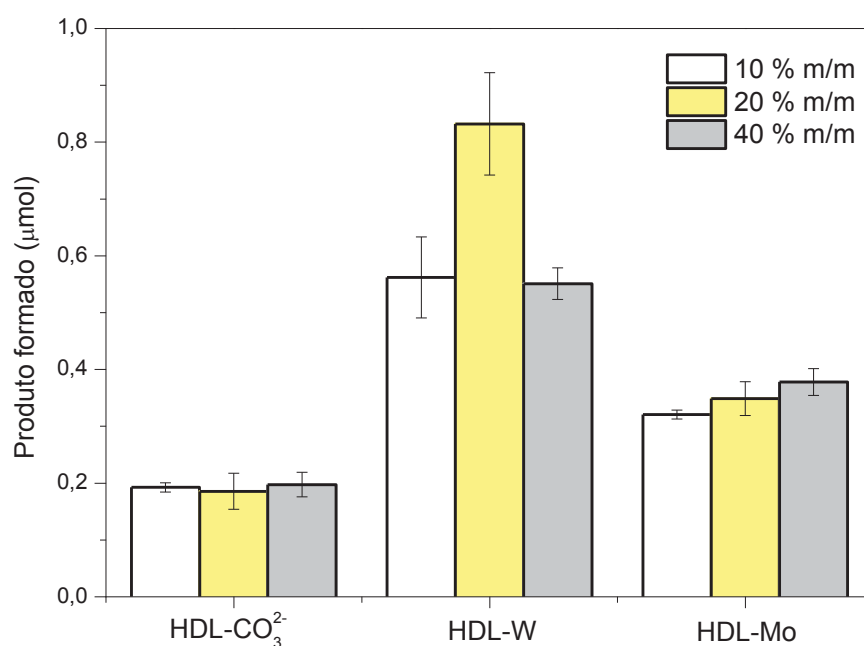
Os sólidos **HDL-W** e **HDL-Mo**, bem como o sólido controle **HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>** foram investigados como catalisadores na reação de redução MPV entre cicloexanona e isopropanol na primeira tentativa de otimização, condições descritas no item **2.1.2.3**. Os resultados obtidos nesse estudo estão dispostos no gráfico da **FIGURA 30**.

Como descrito no item **2.1.2.3**, nessa primeira tentativa de otimização das condições experimentais da reação de redução MPV foram mantidas as proporções em quantidade de matéria entre os reagentes cicloexanona e isopropanol em 1:2. O que foi modificado nesses ensaios foi a quantidade de catalisador, que variou em 10% m/m, 20% m/m e 40% m/m.

Baseado nos resultados da **FIGURA 30** observa-se que o sólido **HDL-W** se destaca como o melhor catalisador para essa reação dentre os catalisadores investigados sob as condições de reação otimizadas investigadas. Para esse sólido, a condição na qual se utilizou 20% m/m de catalisador foi a que apresentou melhor resultado, levando a conversão dos reagentes a mais de 0,8  $\mu\text{mol}$  do produto cicloexanol. Contudo, na condição 40% m/m de catalisador, o resultado obtido para esse sólido foi praticamente o mesmo de quando se utilizou 10% m/m de catalisador. Para essa condição (40% m/m) observou-se que a agitação do sistema ficou prejudicada, tendo em vista a grande quantidade de sólido (100 mg) utilizado. Com a agitação prejudicada, não houve uma homogeneização adequada entre o sólido e os reagentes durante a reação e certamente isso pode ter contribuído para o resultado inferior obtido.

Para o sólido **HDL-Mo**, em todas as condições analisadas, praticamente não houve grande variação nos resultados de conversão obtidos sugerindo que as modificações experimentais avaliadas não foram efetivas para o melhor desempenho desse sólido catalítico.

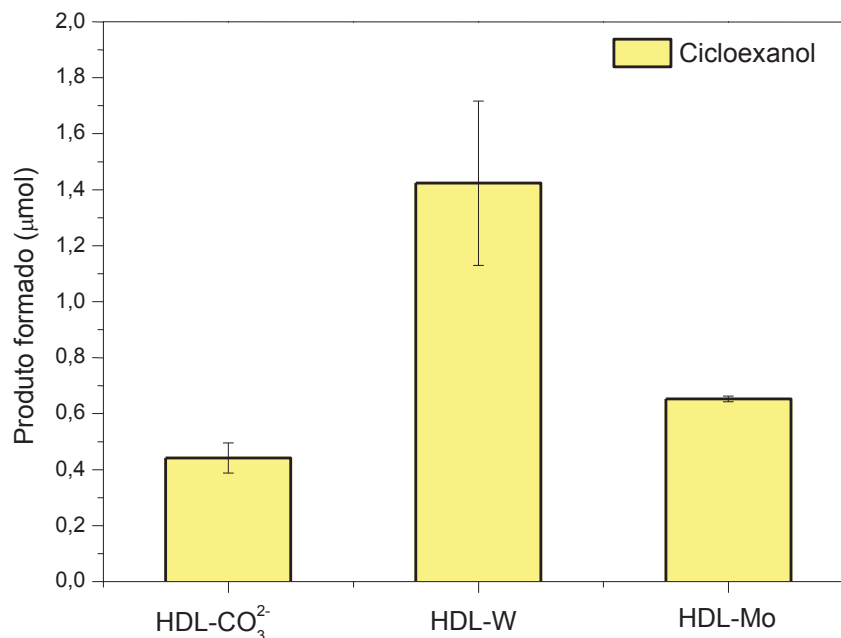
**FIGURA 30. REAÇÃO DE REDUÇÃO MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY (MPV) UTILIZANDO COMO CATALISADOR OS SÓLIDOS HDL-W E HDL-Mo e O SÓLIDO HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> NA REAÇÃO CONTROLE. CONDIÇÃO DE REAÇÃO: VARIAÇÃO NA QUANTIDADE DE CATALISADOR 10% m/m (25 mg), 20% m/m (50 mg) E 40% m/m (100 mg); RELAÇÃO EM QUANTIDADE DE MATÉRIA CICLOEXANONA/ISOPROPANOL 1:2 - 2,5 mmol CICLOEXANONA E 4,1 mmol DE ISOPROPANOL.**



Como descrito no item **2.1.2.3**, foi feita uma segunda tentativa de otimização das condições experimentais onde se modificou as proporções em quantidade de matéria entre os reagentes cicloexanona e isopropanol que passou a ser 1:10. Tendo em vista o melhor resultado obtido quando se utilizou a condição de 20% m/m de catalisador (**FIGURA 30**), buscou-se fixar essa quantidade de catalisador e variar a relação dos reagentes, usando um excesso de álcool de 10 vezes em relação a quantidade de cicloexanona (**FIGURA 31**).

Baseado nos resultados descritos na **FIGURA 31** observa-se que houve um aumento significativo nos resultados de conversão para essa reação com a utilização de excesso de álcool, principalmente para o sólido **HDL-W**. Além disso, esse aumento no rendimento para os outros sólidos foi significativo, sugerindo que o excesso de álcool é um fator importante para essa reação.

**FIGURA 31. REAÇÃO DE REDUÇÃO MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY (MPV) UTILIZANDO COMO CATALISADOR OS SÓLIDOS HDL-W E HDL-Mo BEM COMO O SÓLIDO HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> NA REAÇÃO CONTROLE. CONDIÇÃO DE REAÇÃO: 20% m/m CATALISADOR E VARIAÇÃO NA RELAÇÃO DE QUANTIDADE DE MATÉRIA CICLOEXANONA/ISOPROPANOL 1:10 - 2,5 mmol CICLOEXANONA E 25 mmol DE ISOPROPANOL.**



#### 2.1.3.4 Planejamento Fatorial

Com o objetivo de entender melhor o efeito da variação das condições experimentais, no resultado catalítico dos sólidos estudados na reação de redução MPV, elaborou-se um planejamento fatorial das reações catalíticas aqui investigadas com os **HDL-W** e **HDL-Mo** de maneira a se relacionar os parâmetros considerados de maior relevância para a investigação da reação de redução MPV entre cicloexanona e isopropanol. Previamente a este estudo, foram determinadas as melhores condições de reação como já discutido anteriormente.

Os resultados das reações, para cada nível do planejamento fatorial são apresentados na **TABELA 3**.

Para melhor visualizar os resultados das variáveis analisadas (**TABELA 3**), avaliou-se os resultados catalíticos obtidos por meio das interações entre elas na presença dos catalisadores **HDL-W** e **HDL-Mo** construindo-se gráficos de superfície de resposta. Os gráficos de superfície de resposta foram construídos com base nos dados da **TABELA 3**. Estes gráficos indicam uma tendência dos resultados obtidos na reação diante da variação dos fatores controláveis apontando as regiões de melhor ganho catalítico para cada tipo de interação sendo as melhores respostas as regiões com cores mais quentes.



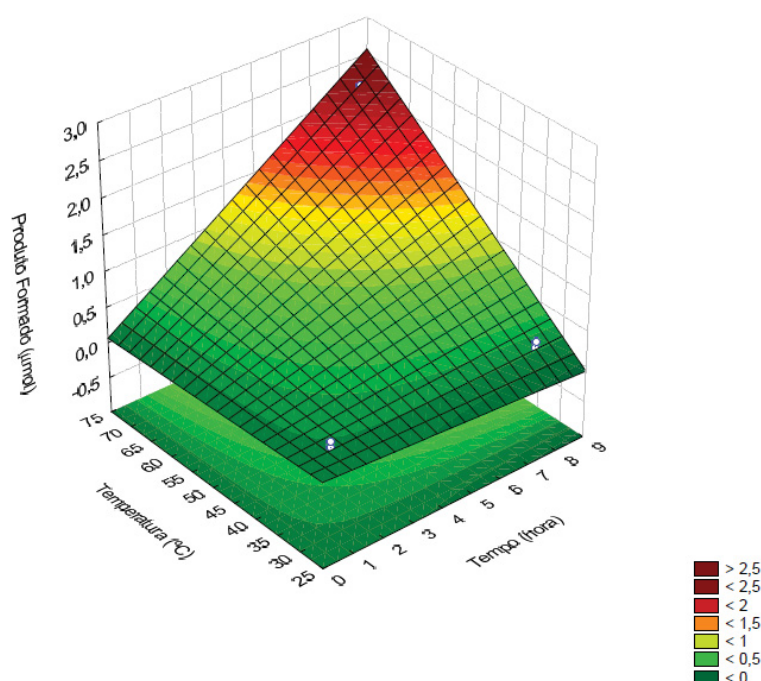
**TABELA 3. RESULTADOS DA REAÇÃO DE REDUÇÃO MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY (MPV) ENTRE CICLOEXANONA E ISOPROPANOL, CATALISADO PELOS SÓLIDOS HDL-W E HDL-Mo, OBTIDOS POR MEIO DE ENSAIOS BASEADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL.**

Reação	Catalisador (% m/m)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Quantidade de Produto Formado	
				(µmol)	Formado (µmol)
				HDL-W	HDL-Mo
1	5	1	30	0,2376	0,2468
2	20	1	30	0,3260	0,1580
3	5	8	30	0,2545	0,2719
4	20	8	30	0,3391	0,2844
5	5	1	70	0,3427	0,2453
6	20	1	70	0,4971	0,4308
7	5	8	70	1,9205	0,4498
8	20	8	70	2,3855	1,6850
9 (m)	12,5	4,5	50	0,4225	0,4025
10 (m)	12,5	4,5	50	0,4525	0,3139
11 (m)	12,5	4,5	50	0,4172	0,2883

Para o sólido **HDL-W**, os gráficos de superfície de resposta são apresentados nas **FIGURA 32**, **FIGURA 33** e **FIGURA 34**.

No gráfico da **FIGURA 32**, o qual relaciona a influência do tempo de reação e temperatura na formação do produto observa-se um aumento na formação de produto quando se mantém o maior tempo de reação em uma maior temperatura. Estes resultados confirmam que ambas as variáveis analisadas são fundamentais para o melhor desempenho da reação catalítica empregando esse sólido.

**FIGURA 32. GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O SÓLIDO HDL-W. RELAÇÃO ENTRE TEMPO DE REAÇÃO E TEMPERATURA.**

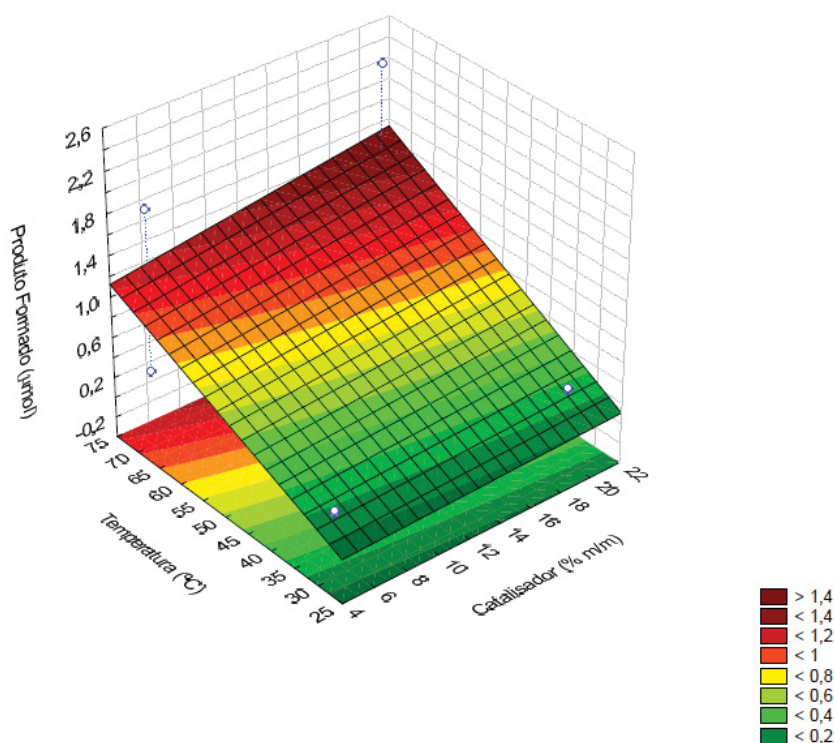


O gráfico da **FIGURA 33**, relaciona a influência da temperatura e da quantidade de catalisador na formação do produto. Nesse gráfico fica evidente que a temperatura de reação é a variável mais significativa para essa reação, enquanto que a quantidade de catalisador por si só não apresenta significativo aumento do resultado de conversão do produto.

Esse resultado sugere que é possível ter uma otimização das condições de reação, mantendo-se uma quantidade mínima de catalisador e aumentando a temperatura da reação.



**FIGURA 33. GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O SÓLIDO HDL-W. RELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA E QUANTIDADE DE CATALISADOR.**



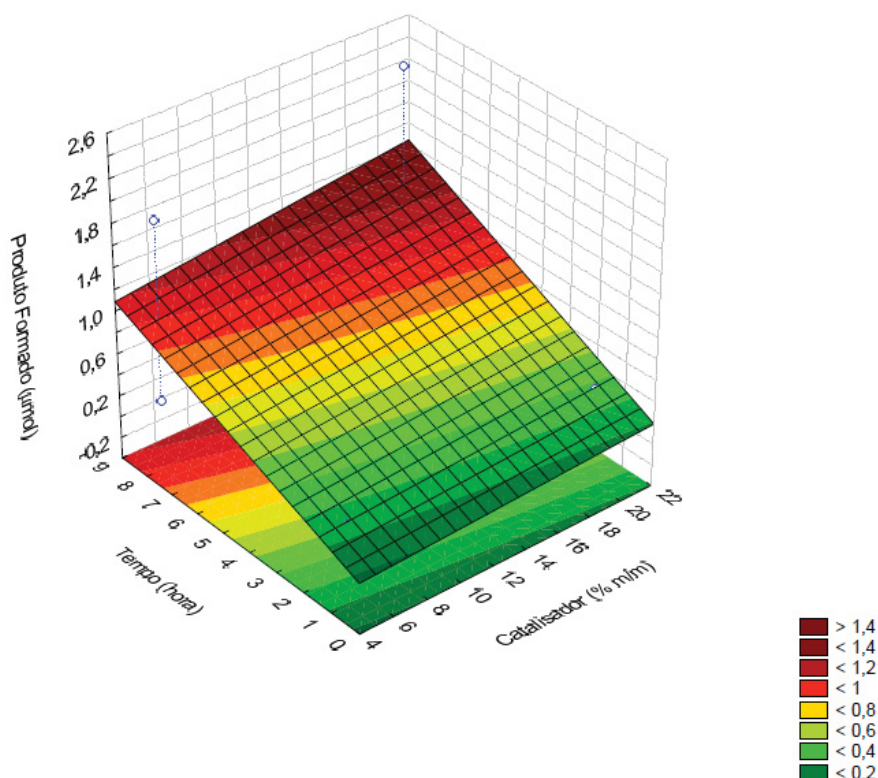
O gráfico da **FIGURA 34** relaciona a influência do tempo de reação e da quantidade de catalisador **HDL-W** na formação do produto. Nesse gráfico destaca-se também que o tempo de reação é uma variável de grande importância para essa reação empregando esse sólido, enquanto que, observa-se mais uma vez que a quantidade de catalisador por si só não apresenta significativo aumento do resultado de conversão do produto.

Esses resultados sugerem que é possível ter uma otimização das condições de reação, mantendo-se uma quantidade mínima de catalisador e aumentando agora o tempo da reação.

Os gráficos de superfície de resposta obtidos para as reações conduzidas na presença do **HDL-W** mostram claramente o efeito de cada uma das variáveis analisadas na eficiência da reação. Por meio desses resultados foi possível identificar que as variáveis mais importantes são a temperatura e o tempo de reação, e que a variação na quantidade de catalisador por si só não afeta significativamente os resultados para essa reação.

Para o **HDL-Mo**, os gráficos de superfície de resposta são apresentados nas **Figuras 33, 34 e 35**.

**FIGURA 34. GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O SÓLIDO HDL-W. RELAÇÃO ENTRE TEMPO E QUANTIDADE DE CATALISADOR.**



O gráfico da **FIGURA 35**, relaciona a influência do tempo de reação e temperatura na formação do produto. Assim como foi observado no gráfico da **FIGURA 32**, com os resultados empregando o sólido **HLD-W**, observa-se novamente para o sólido **HDL-Mo** um aumento na formação de produto quando se mantém o maior tempo de reação em uma maior temperatura. Estes resultados confirmam mais uma vez, que monitorar ambas variáveis analisadas é importante para tentar se atingir um melhor desempenho catalítico dos sólidos na reação independente do sólido que se empregou nesse estudo.

O gráfico da **FIGURA 36**, relaciona a influência da temperatura e da quantidade de catalisador na formação do produto. Diferente dos resultados obtidos para o sólido **HDL-W** (**FIGURA 33**), nesse gráfico, para o sólido **HDL-Mo** observa-se que, ambas variáveis temperatura de reação e quantidade de catalisador parecem ser importantes para o aumento do resultado de conversão do produto.

FIGURA 35. GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O SÓLIDO HDL-Mo. RELAÇÃO ENTRE TEMPO DE REAÇÃO E TEMPERATURA.

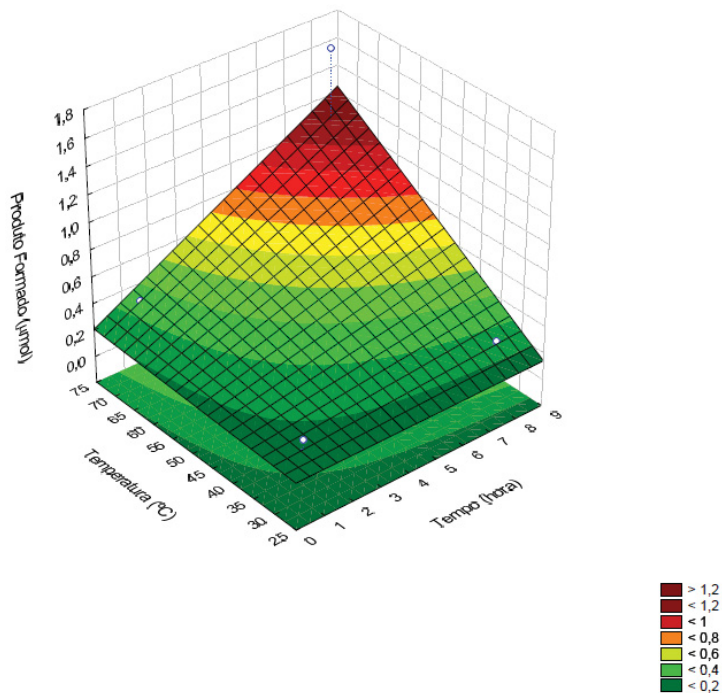
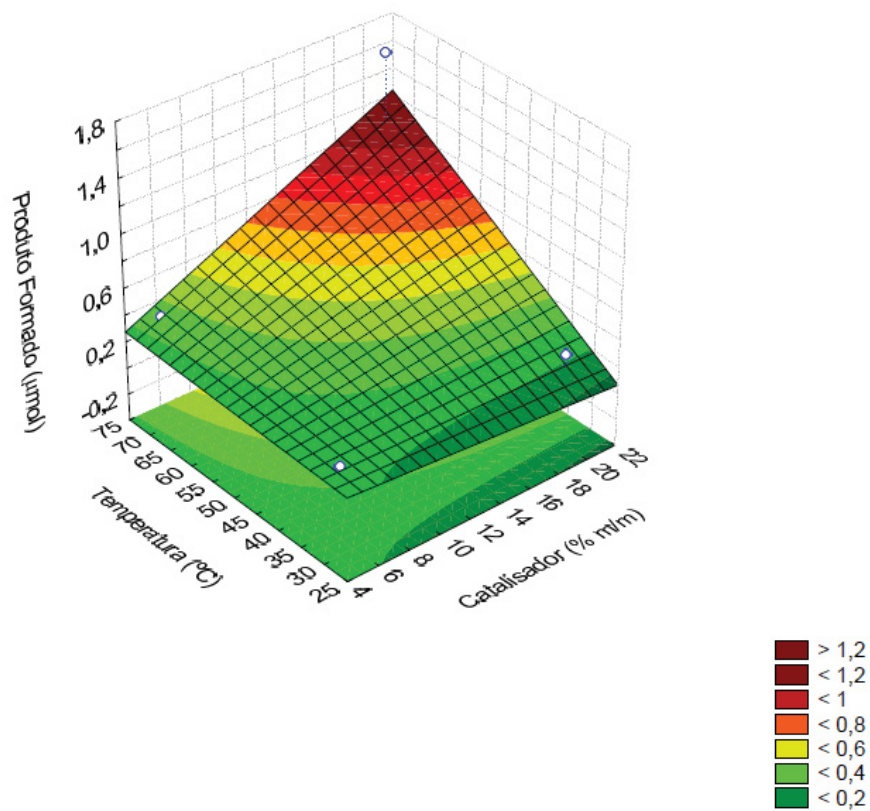


FIGURA 36. GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O SÓLIDO HDL-Mo. RELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA E QUANTIDADE DE CATALISADOR.

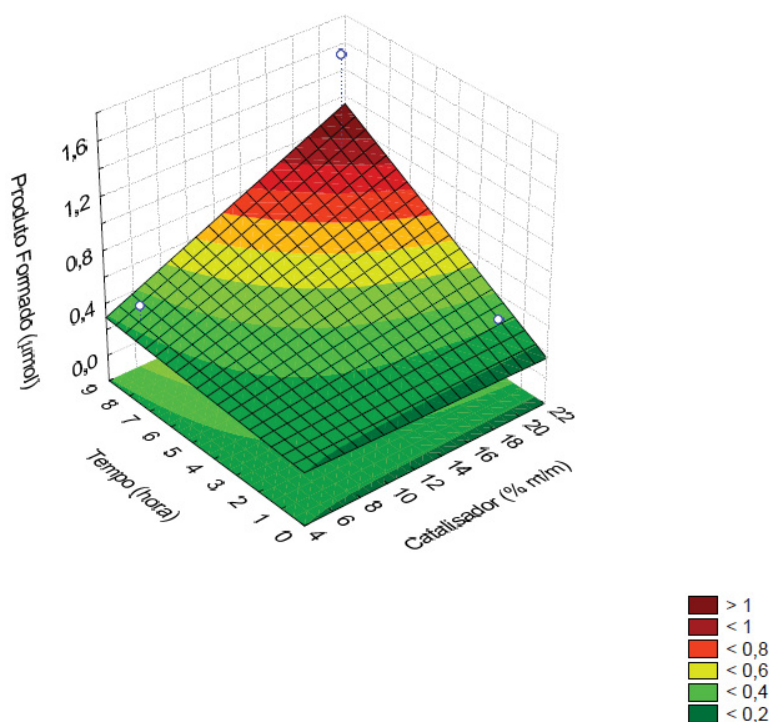


O gráfico da **FIGURA 37**, relaciona a influência do tempo de reação e da quantidade de catalisador na formação do produto. Nesse gráfico fica evidente também que tanto o maior tempo de reação quanto a maior quantidade de sólido **HDL-Mo** são as variáveis que têm grande importância para essa reação.

Os gráficos de superfície de resposta obtidos para as reações conduzidas na presença do sólido **HDL-Mo** mostram o efeito de cada uma das variáveis analisadas na eficiência da reação. Por meio desses resultados foi possível identificar que para as reações conduzidas na presença desse catalisador é necessário que todas as variáveis sejam utilizadas no maior valor possível nos ensaios, uma vez que todas as variáveis analisadas contribuem significativamente para um aumento no resultado de conversão para essa reação.

Analisando os resultados obtidos para os sólidos **HDL-Mo** e **HDL-W**, o que se observa é que para ambos sistemas, as variáveis temperatura e tempo de reação são os fatores que parecem ser mais significativos, apesar da quantidade de catalisador, no caso do **HDL-Mo** também ser uma variável importante.

**FIGURA 37. GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O SÓLIDO HDL-Mo. RELAÇÃO ENTRE TEMPO E QUANTIDADE DE CATALISADOR.**



Tendo em vista que as variáveis tempo e temperatura são comuns aos dois catalisadores, estes resultados podem ser um indício de que não somente a natureza do íon

intercalante é importante para essa reação mas que de alguma forma a estrutura (morfologia) do sólido também pode ser um fator determinante no desempenho catalítico como já anteriormente observado.

O sólido **HDL-W** é composto por pequenas placas mais finas em relação ao **HDL-Mo**. Uma organização estrutural desse tipo pode expor mais sítios de reação, além de favorecer uma maior difusão de reagentes pelos interstícios do sólido, levando a uma diferenciação na atividade catalítica [118].

### **2.1.3.5 Investigação da atividade catalítica dos sólidos HDL-W e HDL-Mo e HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> na reação de oxidação do cicloexano – Condições preliminares**

Os sólidos de **HDL-W** e **HDL-Mo**, bem como o **HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**, foram investigados como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano. Nessa parte do trabalho relatamos os esforços para se investigar algumas condições de reação iniciais adotadas na busca de se observar atividade catalítica.

Como já foi mencionado, o objetivo de se investigar esses sólidos como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano é o de utilizá-los como catalisadores na reação sequencial do tipo Tandem assistida. Nessa reação sequencial a primeira etapa da reação é a oxidação do cicloexano, levando à formação de cetona, seguido pela adição de isopropanol no meio de reação, para que possa então ser iniciada a segunda etapa de reação que é a redução do produto cetona ao seu respectivo álcool (

**FIGURA 38).**

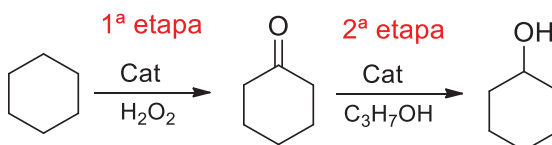
O desenvolvimento de catalisadores baseados em ácido de Lewis tais como os íons molibdato, constituídos por Mo<sup>6+</sup> ou tungstato, constituídos por W<sup>6+</sup> vêm sendo empregados em diferentes reações tais como reação de redução MPV e oxidação de alcanos [119,120].

Esses íons metálicos têm como característica apresentarem um elevado estado de oxidação (6+) e por consequência uma alta relação carga raio podendo levar a espécies com alta acidez de Lewis.

Por se tratarem de ácidos de Lewis, espera-se que estes atuem de maneira eficiente tanto nas reações de oxidação por meio de um mecanismo específico, quanto na reação de redução MPV, uma vez que já é conhecido que estas reações podem ser promovidas na presença de diferentes ácidos de Lewis como catalisadores (

**FIGURA 38).**

**FIGURA 38. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS ETAPAS DA REAÇÃO TANDEM ASSISTIDA. 1ª ETAPA – REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO. 2ª ETAPA – REAÇÃO DE REDUÇÃO MPV (CAT = CATALISADOR).**



Os resultados catalíticos obtidos para essa reação nas condições preliminarmente adotadas e descritas no item **2.1.2.5** (reações não otimizadas) estão apresentados na

**FIGURA 39.**

Baseado nos resultados preliminares obtidos, observa-se que os sólidos **HDL-W** e **HDL-Mo**, bem como o sólido **HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>** empregado na reação controle da catálise heterogênea, atuaram como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano convertendo o substrato exclusivamente ao produto cetona.

Segundo Sheldon e colaboradores [119], a reação de oxidação catalisada por íons metálicos na presença do peróxido de hidrogênio como oxidante pode ser dividida em duas categorias principais, de acordo com a espécie catalítica ativa envolvida: as espécies oxo-metal e peroxo-metal. No caminho de reação que segue pela via de formação da espécie catalítica peroxo-metal, o íon metálico não sofre mudança de estado de oxidação durante o ciclo catalítico e a reação não ocorre na ausência do oxidante peróxido de hidrogênio. Entretanto, no caminho de reação que segue pela via de formação da espécie catalítica oxo-metal, há uma mudança no estado de oxidação do íon metálico e os produtos de reação podem ser detectados mesmo na ausência do oxidante peróxido de hidrogênio. Segundo os autores, a reação de oxidação via formação da espécie peroxo-metal é tipicamente observada com os íons de metais de transição com configuração  $d^0$ , como é o caso dos íons  $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Ti^{4+}$ , dentre outros.

Baseado nessas informações é possível inferir que para os sólidos investigados nesse trabalho, a reação pode estar sendo dirigida via formação da espécie catalítica ativa peroxo-metal e, dessa forma, levando a formação apenas da cetona como produto. A **FIGURA 40** apresenta uma proposta de esquema para essa reação.



FIGURA 39. RESULTADOS DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO POR  $\text{H}_2\text{O}_2$  UTILIZANDO COMO CATALISADOR OS SÓLIDOS HDL-W E HDL-Mo BEM COMO O SÓLIDO  $\text{HDL-CO}_3^{2-}$ , NAS REAÇÕES CONTROLE.

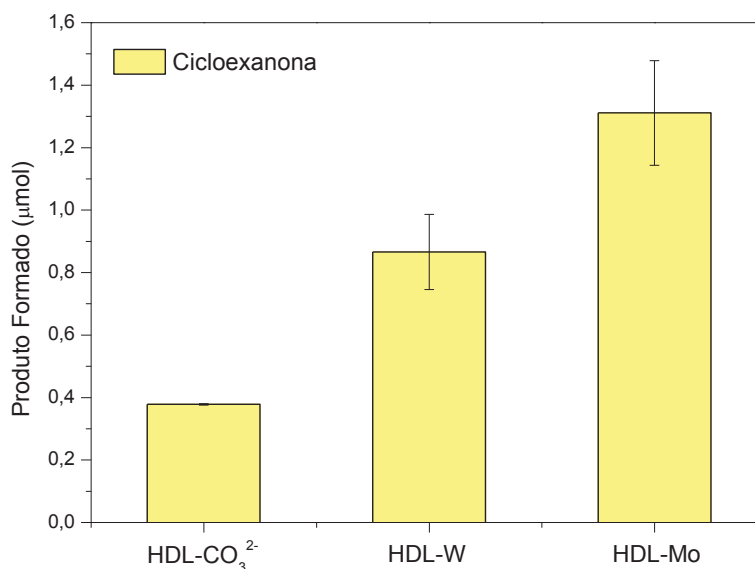
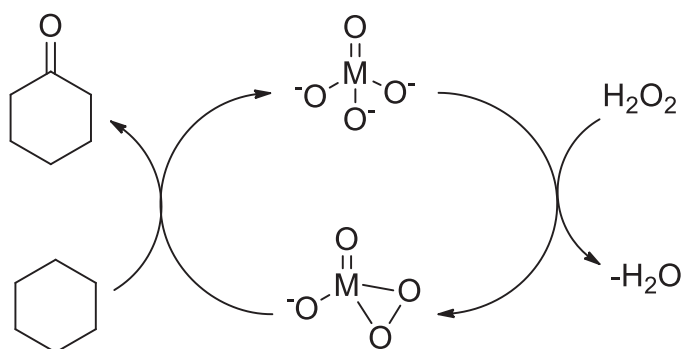


FIGURA 40. PROPOSTA DE ESQUEMA DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO CATALISADA POR ÍONS TUNGSTATO OU MOLIBDATO –  $\text{M} = \text{WO}_4^{2-}$  OU  $\text{MoO}_4^{2-}$  BASEADO NO TRABALHO DE SHELDON E COLABORADORES [119].



Além disso, observa-se que o sólido **HDL-Mo**, nas condições experimentais adotadas nesse estudo, foi o catalisador mais eficiente para essa reação, levando à formação de aproximadamente 1,3  $\mu\text{mol}$  de cetona, enquanto o sólido **HDL-W** levou à formação de aproximadamente 0,9  $\mu\text{mol}$  de cetona.

Os resultados preliminares obtidos para essa reação sugerem que os sólidos estudados são capazes de atuar como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano,

reação essa que é a primeira etapa da reação sequencial Tandem assistida proposta nesse estudo.

Os resultados de otimização desse sistema serão apresentados a seguir, na segunda metade desse capítulo (**Parte II**). Esta segunda parte irá tratar de todo o trabalho desenvolvido no doutorado sanduíche no exterior durante o período 6 meses, realizado na equipe de materiais inorgânicos (MI), no grupo especializado em síntese caracterização e aplicação de materiais baseados em hidróxidos duplos lamelares, localizado no instituto de química da Université Clermont Auvergne, na cidade de Clermont Ferrand - França. Esse trabalho foi desenvolvido sob a supervisão também dos professores colaboradores Prof. Dr. Claude Forano e Dr. Vanessa Prevot.



## 2.1.4. CONCLUSÕES PARCIAIS DA PARTE I

Nesta parte do **Capítulo 2** foram preparados sólidos baseados em hidróxidos duplos lamelares (HDL) de Zn/Al 2:1 pelo método de coprecipitação a pH constante, nos quais foram intercalados durante o processo de síntese os ânions tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$ , molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ . Os sólidos denominados de **HDL-W**, **HDL-Mo** e **HDL-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>** foram caracterizados por espectroscopia vibracional Raman, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura.

Por meio da técnica de difração de raios X foi possível confirmar que os sólidos sintetizados apresentaram o perfil de difração característico dessa família de compostos lamelares. A presença dos íons intercalantes tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  e molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  foi confirmada pela técnica de espectroscopia vibracional Raman. Pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi possível verificar a morfologia dos sólidos. Observou-se que o sólido **HDL-W** apresentou morfologia do tipo folhas finas e aglomeradas, com baixo grau de crescimento ao longo do eixo c. O sólido **HDL-Mo** por sua vez, apresentou morfologia do tipo de blocos mais empilhados, com um maior crescimento do sólido ao longo do eixo c, indicando ser um sólido formado por blocos de maior espessura e mais empilhados em relação ao sólido **HDL-W**.

Todos os sólidos sintetizados foram investigados como catalisadores de fase heterogênea na reação de redução MPV entre cicloexanona e isopropanol e na reação de oxidação do cicloexano, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante na presença do solvente acetonitrila. Além disso, para as reações de redução MPV foi realizado uma tentativa de otimização das condições de reação com base em um planejamento fatorial.

Nas reações de redução MPV, após as investigações preliminares, observou-se que as melhores condições de reação foram aquelas em se utilizou um excesso de isopropanol em proporção molar de dez vezes em relação à quantidade de cicloexanona. Além disso, a melhor relação de catalisador foi de 20% m/m em relação à massa de cicloexanona.

Após obtenção dos resultados preliminares, realizou-se o planejamento fatorial para essa reação, visando identificar os parâmetros considerados mais importantes e de maior influência para investigação da atividade catalítica desses catalisadores para essa reação. As variáveis foram avaliadas por meio das médias dos fatores e dois níveis e com triplicata no ponto central (m), totalizando 22 experimentos para cada um dos sólidos. Os parâmetros utilizados no planejamento fatorial foram quantidade de catalisador, tempo de reação e temperatura de reação.

Analisando os resultados do planejamento fatorial para os catalisadores **HDL-Mo** e **HDL-W**, observou-se que para ambos os catalisadores, as variáveis temperatura e tempo são os fatores mais importantes, apesar da quantidade de catalisador, no caso do sólido

**HDL-Mo** também ser uma variável relevante. Estes resultados são indícios de que além do íon intercalante ser importante para essa reação, pode existir também uma influência estrutura do sólido, onde o sólido **HDL-W** se menos organizado em relação ao sólido **HDL-Mo**. Uma organização estrutural desse tipo tende a expor mais sítios de reação, além de propiciar uma maior difusão de reagentes até os sítios catalíticos.

Os sólidos sintetizados também foram investigados como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano utilizando peróxido de hidrogênio com oxidante. Observou-se que houve a formação apenas de cetona como produto de reação para todos os sólidos investigados. A formação desse único produto foi atribuída à via de reação, que pode estar sendo dirigida via formação da espécie catalítica ativa peroxo-metal, favorecendo apenas a formação de cetona como produto. Observou-se também que o sólido **HDL-Mo** foi o catalisador mais eficiente para essa reação, levando a formação de aproximadamente 1,3  $\mu\text{mol}$  de cetona, enquanto o sólido **HDL-W** levou a formação de aproximadamente 0,9  $\mu\text{mol}$ .

Os resultados preliminares obtidos para essa reação sugerem que os sólidos sintetizados são capazes de atuar como catalisador na reação de oxidação do cicloexano, reação essa que é a primeira etapa da reação sequencial Tandem assistida que se pretende desenvolver.

De modo geral, os estudos catalíticos aqui apresentados levaram a resultados interessantes e mostraram que os sólidos sintetizados podem atuar como catalisadores tanto na reação de redução MPV, quanto na reação de oxidação do cicloexano, demonstrando assim que podem ser candidatos em potencial para atuarem como catalisadores nas reações sequenciais.

Na Parte seguinte deste Capítulo serão descritas a preparação de novos sólidos de HDL modificando a composição e a relação em quantidade de matéria visando estudar o efeito da morfologia bem como dos íons intercalantes no material catalítico preparado.

## Parte II

Nessa segunda parte do **Capítulo 2** será reportada a síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares (HDL) de  $\text{Zn}_3\text{Al}$  em abordagem diferente quanto a preparação, daquela adotada na Parte I além dos materiais com íons de magnésio ( $\text{Mg}_3\text{Al}$ ); seguido pela descrição do procedimento de intercalação de íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  ou tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  nesses HDL. Além disso, serão apresentados os resultados obtidos por meio da utilização destes sólidos como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante e na reação de redução MPV entre cicloexanona e isopropanol. Finalmente, serão apresentados os resultados obtidos com as tentativas de utilização desses sólidos como catalisadores na reação Tandem assistida na qual a primeira etapa é a oxidação do cicloexano levando à formação de cicloexanona e cicloexanol, seguido pela segunda etapa da reação que é a redução da cicloexanona formada na primeira etapa em cicloexanol por meio da adição de isopropanol no meio de reação.

## 2.II.2. METODOLOGIA

### 2.II.2.1. Síntese de hidróxidos duplos lamelares contendo ions carbonato intercalados

O procedimento de síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) de sais de zinco(II) e de alumínio(III) e de magnésio(II) e alumínio(III) na proporção em quantidade de matéria de M(II)/M(III) 3:1 ( $Zn_3Al$  – sólido nomeado de **ZA-1** e  $Mg_3Al$  – sólido nomeado de **MA-1**) seguiu o método da co-precipitação a pH constante [121].

Por meio da utilização de um sistema automatizado de controle de fluxo de adição de soluções e controle de pH, uma solução de 200 mL contendo 0,75 mol de  $ZnCl_2$  e 0,25 mol de  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  foi lentamente adicionada em um frasco de reação contendo 200 mL de  $H_2O$  desionizada. O sistema de reação foi mantido sob atmosfera de nitrogênio, agitação constante e temperatura ambiente. O pH da mistura de reação foi mantido constante em 10,5 por meio da adição simultânea de uma solução de  $NaOH$  2 mol  $L^{-1}$  durante todo o período de adição da solução dos sais. O tempo total de adição foi de 6 horas. Finalizada a adição da solução dos sais, a temperatura do frasco de reação foi estabilizada em 80 °C, e o sistema permaneceu sob agitação e atmosfera de nitrogênio por mais 14 horas. Após esse período, o sólido disperso foi separado do meio de reação por centrifugação, lavado com água desionizada por 3 vezes e mantido disperso em água para posterior uso. Esse sólido foi denominado **ZA-1**.

O mesmo procedimento foi utilizado na síntese do sólido HDL  $Mg_3Al$ , utilizando o cloreto de magnésio em lugar do cloreto de zinco e foi denominado **MA-1**.

### 2.II.2.2. Desintercalação dos íons carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) dos sólidos **ZA-1** e **MA-1** e intercalação de íons cloreto

O procedimento de desintercalação de íons carbonato dos hidróxidos duplos lamelares **ZA-1** e **MA-1** foi realizado baseando-se no trabalho de Iyi e colaboradores [122].

Um volume de 100 mL da dispersão do sólido **ZA-1** ou do **MA-1** foi transferido para um frasco de reação, o qual continha previamente 100 mL de uma solução  $NaCl$  2,5 mol  $L^{-1}$ , além de 100 mL de uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio 0,1 mol  $L^{-1}$ . O pH da dispersão foi mantido entre 5,2 e 5,5. Esse sistema foi mantido sob agitação durante a noite (cerca de 16 horas) a uma temperatura de 25 °C. Após esse período, o sólido disperso foi separado do meio de reação por centrifugação, lavado com água desionizada por 3 vezes e

mantido disperso em água para posterior uso. Os sólidos obtidos foram denominados **ZA-CI** ou de **MA-CI**.

### 2.II.2.3. Intercalação dos íons tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) ou molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) nos hidróxidos duplos lamelares **ZA-CI** e **MA-CI**

A intercalação dos íons tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  ou molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  nos sólidos **ZA-CI** e **MA-CI** foi realizada baseando no procedimento descrito no trabalho de Hulea e colaboradores [60].

Um volume de 50 mL da dispersão do sólido **ZA-CI** ou do **MA-CI** foi transferido para um frasco de reação ao qual foi adicionado 50 mL de água desionizada. Por meio da adição de uma solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> o pH do sistema foi ajustado em 9,5 e a dispersão mantida sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio. Em seguida, lentamente adicionou-se ao frasco de reação 100 mL de uma solução de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Na medida em que era adicionada a solução do sal, o pH do sistema foi mantido em 9,5 por meio da adição controlada da solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O tempo total de adição da solução do sal foi de 3 horas. Finalizada a adição da solução do sal, a temperatura do frasco de reação foi estabilizada em 80 °C e manteve-se sob agitação, atmosfera de nitrogênio e agitação constante por 16 horas. Em seguida, o sólido disperso foi separado do meio de reação por centrifugação, lavado com água desionizada por 3 vezes e seco em estufa a uma temperatura de 50 °C por 14 horas. Esse sólido foi denominado **ZA-W1**. O mesmo procedimento foi utilizado na síntese do sólido de íons magnésio que foi denominado **MA-W1**. Para a intercalação dos íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  o procedimento realizado foi rigorosamente o mesmo descrito para a obtenção dos sólidos com íons tungstato, **ZA-W1** e **MA-W1**, sendo que a única diferença, foi que nesse caso utilizou-se uma solução de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os sólidos obtidos oriundos da intercalação dos íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  foram denominados **ZA-Mo1** e **MA-Mo1**, para os íons de zinco e magnésio respectivamente.

Todos os sólidos preparados foram caracterizados por difratometria de raios X de pó, UVVIS de amostra sólida e análise termogravimétrica (TGA).

### 2.II.2.4. Investigação da atividade catalítica dos sólidos **ZA-W1**, **ZA-Mo1**, na reação de oxidação do cicloexano

As condições de reação investigadas para esses sólidos foram adaptadas do trabalho de Hulea e colaboradores [60], e previamente investigadas na Parte I desse

capítulo. Os sólidos **ZA-W1**, **ZA-Mo1**, **MA-W1** foram investigados como catalisadores de fase heterogênea na reação de oxidação do cicloexano utilizando como oxidante o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

As reações de oxidação do cicloexano foram realizadas em frascos de 10 mL empregando uma relação em quantidade de matéria cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:5. Inicialmente, como condição padrão, a quantidade de catalisador utilizada foi de cerca de 50 mg de cada sólido.

Como procedimento padrão de reação catalítica, aproximadamente 50 mg do sólido (**ZA-W1**, **ZA-Mo1**, **MA-W1**) foram adicionados a um frasco de reação (*vial* de vidro com tampa rosqueada de 10 mL) seguido pela adição de 5 mL de acetonitrila como solvente. Manteve-se esse sistema sob agitação até que todo o sólido estivesse totalmente disperso por todo o volume da reação. Em seguida adicionou-se 100 µL (1 mmol) de cicloexano e 500 µL (5 mmol) de solução aquosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% m/v. Os frascos foram mantidos sob agitação magnética e ausência de luz por 3 horas a uma temperatura de 40 °C. Ao fim da reação, o sobrenadante foi separado do catalisador por filtração e transferido para um balão volumétrico de 10 mL para ser posteriormente analisado por cromatografia de fase gasosa. A quantificação dos produtos de reação foi determinada pela metodologia de padronização interna, usando *n*-octanol como padrão interno.

As reações controle na presença dos sólidos de **ZA-CI**, **MA-CI** ou utilizando somente os reagentes substrato e peróxido de hidrogênio, foram realizadas usando o mesmo procedimento.

Além dessas condições gerais de reação, foram realizadas reações em diferentes tempos de reação e quantidade de catalisador a fim de, baseado nas condições previamente analisadas na Parte I desse capítulo, se chegar em condições otimizadas para se maximizar a obtenção dos produtos desejados. As condições de reação modificadas são exemplificadas na **TABELA 4**.

As condições de reação aqui investigadas para esse sólido foram baseadas nos resultados obtidos na **Parte I** desse Capítulo e em novas estratégias desenvolvidas. Essas novas condições dizem respeito à investigação da atividade catalítica do sólido **ZA-W1** em uma simulação de um sistema de reação sequencial Tandem assistida, na qual a primeira etapa da reação envolvendo a oxidação do cicloexano aos seus respectivos produtos álcool e cetona já tenha sido realizada. Sendo assim, será considerado que todo o peróxido de hidrogênio adicionado na primeira etapa da reação para promover a conversão do cicloexano aos seus produtos não foi totalmente consumido, estando ainda alguma quantidade presente no meio de reação durante a segunda etapa da reação sequencial Tandem assistida. A segunda etapa da reação envolve a redução da cicloexanona formada na primeira etapa no seu respectivo álcool cicloexanol.

**TABELA 4. CONDIÇÕES DE REAÇÃO ESTUDADAS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COMO OXIDANTE.**

Tempo (horas)	Massa de Catalisador (mg)
3	25
16	50
	75
	100

#### **2.II.2.5. Investigação da atividade catalítica dos sólido ZA-W1 na reação de redução MPV**

Em um frasco de reação, adicionou-se 25 mg do sólido **ZA-W1**, seguido pela adição 0,5 mmol de cicloexanona, 1,63 mmol de isopropanol, 2,5 mL do solvente acetonitrila e 2,5 mmol de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio 30% m/v. A reação foi mantida sob agitação magnética e ausência de luz por 3 horas e uma temperatura de 40 °C. Repetiu-se essa reação utilizando as mesmas quantidades de reagentes descritos acima, contudo, a temperatura foi aumentada para 70 °C. Ao fim da reação, o sobrenadante foi separado do catalisador por centrifugação e o sólido remanescente no frasco de reação foi lavado com o solvente da reação. O sobrenadante e o solvente utilizado na lavagem do sólido foram avolumados em um balão volumétrico de 5 mL e seco com sulfato de sódio anidro. Posteriormente o conteúdo dessa solução foi analisado por cromatografia de fase gasosa. A quantificação dos produtos de reação foi determinada pela metodologia de padronização interna, usando *n*-octanol como padrão interno.

## 2.II.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.II.3.1. Síntese de hidróxidos duplos lamelares contendo íons carbonato intercalados e íons cloreto intercalados

Como já comentado, os hidróxidos duplos lamelares pertencem a uma classe de materiais que apresentam lamelas positivamente carregadas. As cargas positivas das lamelas surgem oriundas de sua composição baseada em íons metálicos em diferentes estados de oxidação e em diferentes proporções. Essas cargas positivas devem ser contrabalanceadas por ânions hidratados ou não, que se localizam no espaço interlamelar do HDL. Devido a grande flexibilidade de composição, tanto do ponto de vista de constituição das lamelas, quanto dos diferentes ânions que podem ser acomodados no espaço interlamelar, essa classe de material pode ser útil em uma diversidade de aplicações [123,124].

Apesar de serem conhecidos como trocadores aniônicos, os HDL apresentam afinidade de interação que depende da natureza química do ânion que se deseja trocar. A ordem decrescente de afinidade pode ser exemplificada como  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$  [124].

Tendo em vista a ordem de afinidade iônica conhecida, observa-se que os HDL apresentam maior afinidade por íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) em relação a outros íons e dessa forma é mais difícil trocar esse íon por outros.

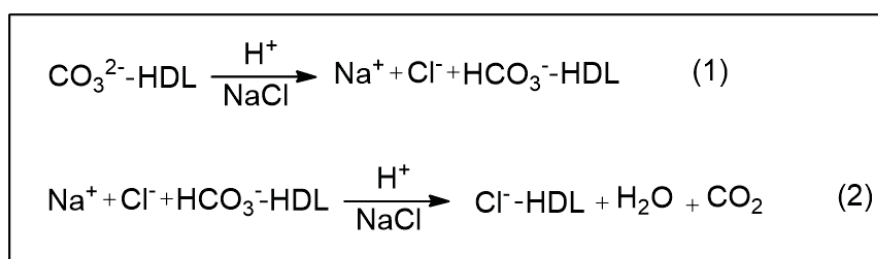
Contudo, para que essa classe de material seja utilizada para trocar diferentes íons com diferentes funcionalidades, é necessário primeiramente que seja possível a desintercalação dos íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) sem que se modifique a cristalinidade e/ou na homogeneidade de tamanho do sólido [122-124].

Dentre as metodologias disponíveis para se alcançar esse objetivo, o processo baseado na acidificação controlada do meio de reação a partir da utilização de uma solução tampão de ácido acético/acetato na presença de excesso do ânion de interesse, por exemplo, íons cloreto, é uma abordagem adequada que promove a troca iônica dos íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) sem modificar a cristalinidade e o tamanho das partículas [122]. Baseado nessa metodologia, quando da acidificação do meio de reação, ocorre o aumento da quantidade de prótons  $\text{H}^+$  disponíveis em solução e estes prótons podem reagir com os íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) presentes no HDL levando à formação dos íons hidrogenocarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) que podem novamente ser protonados levando à formação de água e  $\text{CO}_2$  que finalmente pode ser expelido do HDL (**Equação 2, FIGURA 41**).



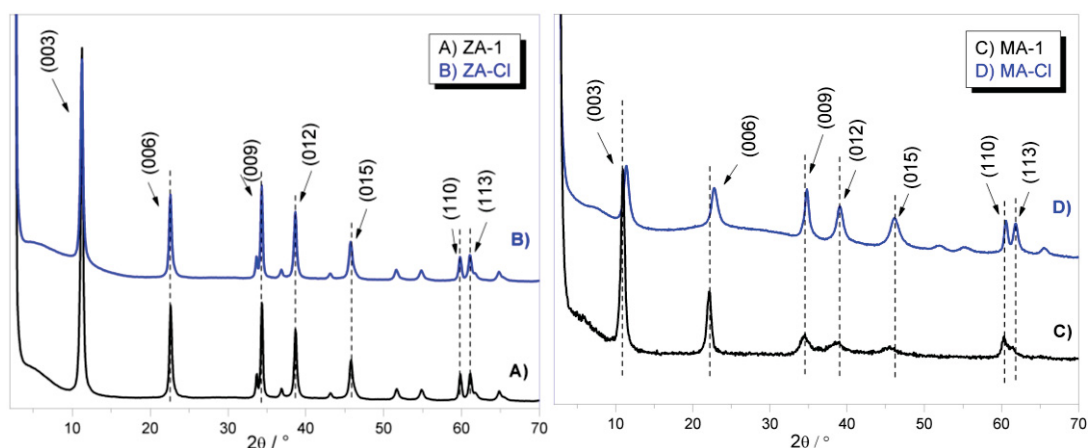
Para que a compensação de carga entre as lamelas continue existindo, os íons cloreto  $\text{Cl}^-$  presentes em excesso no meio de reação poderão ser incorporados no espaço interlamelar. Como o íon cloreto  $\text{Cl}^-$  é um ânion monovalente, a tendência de troca desse ânion por um outro ânion de interesse é facilitada em relação ao ânion carbonato principalmente se esse ânion apresentar maior número de cargas.

**FIGURA 41. REAÇÕES DE DESCARBONATAÇÃO DE HDL BASEADO NA ACIDIFICAÇÃO CONTROLADA DO MEIO DE REAÇÃO [122].**



A **FIGURA 42** apresenta o difratograma de raios X de pó dos sólidos **ZA-1** e **MA-1**, além dos sólidos resultantes do processo da tentativa de desintercalação de íons carbonato para a posterior intercalação de íons cloreto levando aos sólidos **ZA-Cl** e **MA-Cl**).

**FIGURA 42. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS ANTES DO PROCESSO DE DESINTERCALAÇÃO DOS ÍONS CARBONATO (DIFRATOGRAMAS A PARA O SÓLIDO ZA-1 E C PARA O SÓLIDO MA-1) E DEPOIS DO PROCESSO DE DESINTERCALAÇÃO (DIFRATOGRAMAS B PARA O SÓLIDO ZA-Cl E D PARA O SÓLIDO MA-Cl).**



Observa-se em todos os difratogramas da **FIGURA 42** a presença dos picos referentes aos planos (003), (006) e (009) típico dos sólidos de HDL que são atribuídos ao crescimento das lamelas do HDL ao longo do eixo c no espaço [17]. Além disso, observa-se para todos os difratogramas a presença de picos na região de 60 graus valores de  $2\theta$  que

são atribuídos aos planos (110) referente ao crescimento das lamelas ao longo dos eixos a e b e ao plano (113) que traz informação acerca da distância entre os metais na lamela [17]. A presença desses picos em todos os difratogramas dos compostos preparados confirma a obtenção de sólidos da família dos hidróxidos duplos lamelares.

Ao se analisar os difratogramas dos sólidos de zinco/alumínio (**FIGURA 42**, difratogramas A e B) observa-se que praticamente não há diferença entre o perfil de difração antes (**FIGURA 42**, difratograma A) e após o processo de desintercalação dos íons carbonato (**FIGURA 42**, difratograma B). De fato, a distância calculada do espaçamento basal utilizando a equação de Bragg, para ambos os sólidos **ZA-1** e **ZA-Cl** foi exatamente a mesma  $d = 7,8 \text{ \AA}$ . Esse valor é o esperado quando o sólido de HDL contém íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) hidratados no espaço interlamelar. Apesar do íon  $\text{Cl}^-$  ( $3,36 \text{ \AA}$ ) ser menor em relação ao íon carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $3,78 \text{ \AA}$ ), quando intercalados estes íons se encontram hidratados e ambos conferem ao HDL um espaçamento basal similar, sendo esse frequentemente calculado como  $7,8 \text{ \AA}$  para o íon carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e  $d = 7,9 \text{ \AA}$  para o íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) [124,125]. Os cálculos das distâncias do espaçamento basal foram realizados levando em conta a posição do pico (009).

Sendo assim, baseado na técnica de difração de raios X e os resultados obtidos para os sólidos **ZA-1** e **ZA-Cl**, não se pode inferir com certeza se houve a troca dos íons carbonato por íons cloreto de forma total ou mesmo parcial nos sólidos analisados.

Para os sólidos de HDL de magnésio/alumínio (**FIGURA 42**, difratogramas C e D) podem ser observadas diferenças nos difratogramas dos sólidos antes e após o processo de tentativa de remoção de íons carbonato e troca por cloreto. Foram observadas modificações na intensidade dos picos obtidos o que sugere que pode ter havido mudanças em relação à cristalinidade dos sólidos após o processo de desintercalação de íons carbonato (**FIGURA 42** difratograma D). Além disso, observa-se que no sólido **MA-Cl** há uma melhor resolução dos sinais referentes aos planos (003), (006) e (009) além do aparecimento do sinal oriundo do plano (113) referente à distância entre os metais na lamela. Esses resultados sugerem também uma maior cristalinidade para esse sólido **MA-Cl** em relação ao sólido **MA-1**.

Observam-se também modificações quanto à posição dos picos referentes aos planos (003), (006) e (009) após o processo de desintercalação. No difratograma do sólido **MA-Cl** os sinais dos planos (003), (006) e (009) foram deslocados para maiores valores de ângulo em  $2\theta$  em relação ao sólido **MA-1**, indicando uma diminuição na distância no espaçamento basal para esse sólido após o processo de desintercalação de carbonato (**FIGURA 42**). Antes de passar pelo processo de desintercalação, o sólido **MA-1** apresentava uma distância basal calculada  $8,0 \text{ \AA}$ , e após o processo de desintercalação o sólido resultante **MA-Cl** apresenta uma distância de  $7,7 \text{ \AA}$ . Como já discutido, essa distância de  $7,7 \text{ \AA}$  sugere a presença de íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) no espaço basal do sólido **MA-Cl**.

[124,125] e, novamente, não é possível confirmar, utilizando a técnica de difração de raios X, se houve a troca total ou parcial dos íons carbonato por íons cloreto para esse sólido de magnésio e alumínio.

### 2.II.3.2. Intercalação dos íons molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) e/ou tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) nos sólidos de HDL preparados (ZA-Cl e MA-Cl)

Após o procedimento de tentativa de desintercalação de íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e intercalação de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) nos sólidos sintetizados, partiu-se para a tentativa de intercalação dos íons de interesse molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$ .

A **FIGURA 43** apresenta os difratogramas de raios X de pó para os sólidos sintetizados, antes e após o processo de intercalação dos íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  ou tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$ .

Observa-se na **FIGURA 43** (difratogramas B e C) que o padrão de difração obtido para esses sólidos, após o processo de intercalação dos íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  (sólido **ZA-Mo1**) e tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  (sólido **ZA-W1**) apresenta características semelhantes ao observado antes da intercalação (**FIGURA 43** difratograma A). Ou seja, após passar pelo processo de intercalação, o sólido manteve sua estrutura lamelar e todos os picos de difração referentes aos planos (003), (006) e (009), além do pico oriundo do plano (110), característicos para os sólidos de HDL permanecem presentes.

Após o processo de intercalação, esperava-se um aumento na distância basal gerada pela presença dos íons intercalados entre as lamelas. O aumento na distância basal pode ser monitorado por meio da observação de um deslocamento dos picos basais para a região de menores valores de ângulo em  $2\theta$ . Contudo, o deslocamento esperado para esse sinal não foi observado e o valor da distância basal calculado para todos os sólidos (**FIGURA 43**, difratogramas A, B e C) foi de 7,8 Å. Como já foi citado, um valor de distância basal na ordem de 7,8 Å é compatível com a presença de íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) intercalados entre as lamelas do sólido. Sendo assim, esse resultado sugere que os íons de interesse, molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  podem não estar localizados entre as lamelas do HDL como era esperado ou esses íons ao serem intercalados promovem um espaçamento basal semelhante ao espaçamento observado para o íon carbonato (pouco provável).

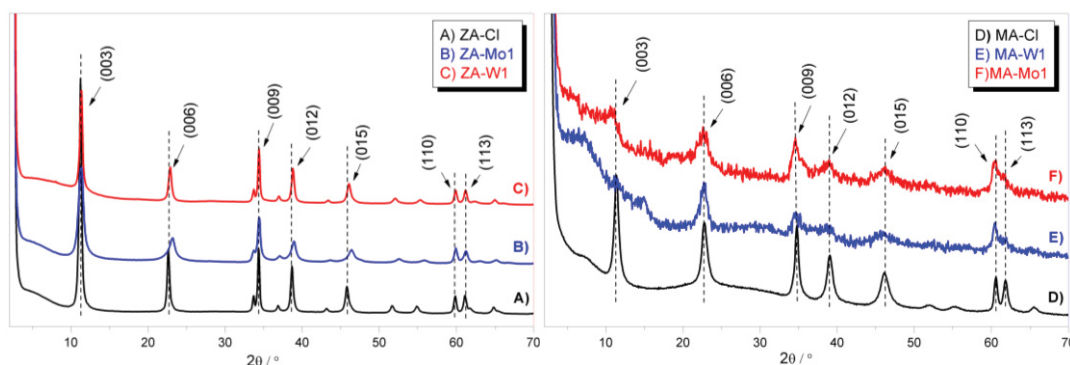
Nos trabalhos de Hulea e colaboradores [60,61] foi observado a intercalação dos íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  em sólidos de HDL magnésio/alumínio na proporção 2:1. Nesses relatos, após o procedimento de intercalação dos íons, há o deslocamento do pico referente ao plano (003) para região de menores valores de ângulo

em  $2\theta$  e a distância do espaçamento basal calculada foi de 10,4 Å para o HDL com tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  e 11,5 Å para os HDL com molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

Os autores relatam que quando se pretende a intercalação desses tipos de ânions tais como molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  ou tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  o controle do pH durante o processo de intercalação é fundamental para garantir que essas espécies sejam formadas e mantidas no meio de reação durante o processo de intercalação. De fato, esses íons são sensíveis às mudanças de pH do meio, podendo ser convertidos em diferentes espécies tais como polimolibdato ou politungstato [126,127]. Os diagramas de especiação dos íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  em solução mostram que pode existir uma variedade de espécies baseadas nesses íons, e que essas espécies podem ser obtidas por meio do ajuste do pH do meio [126,127].

No procedimento aqui utilizado na tentativa de promover a intercalação dos íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  ou tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  manteve-se o pH do meio constante em 9,5 durante todo o processo de intercalação. Segundo os diagramas de especiação [126,127] esse valor de pH é suficiente para garantir que as principais espécies aniônicas do meio sejam molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  ou tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$ , sendo essas espécies passíveis de serem inseridas no espaço interlamelar do HDL. No entanto, embora tenha se controlado o pH do meio da reação, os resultados obtidos com a técnica de difração de raios X não indicam a efetiva intercalação desses íons.

**FIGURA 43. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓS DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS ANTES DA INTERCALAÇÃO DOS ÍONS DE INTERESSE TUNGSTATO  $\text{WO}_4^{2-}$  E MOLIBDATO  $\text{MoO}_4^{2-}$  (DIFRATOGRAMAS A E D) E APÓS O PROCESSO DE INTERCALAÇÃO DESSES ÍONS (DIFRATOGRAMAS B E C PARA O HDL DE ZINCO/ALUMÍNIO E E E F PARA O HDL DE MAGNÉSIO/ALUMÍNIO)**



Para os sólidos baseados no HDL **MA-CI** (FIGURA 43, difratogramas E e F) os difratogramas de raios X registrados após o processo de intercalação dos íons molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$  – **MA-Mo1**) e tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$  - **MA-W1**) são ligeiramente diferentes daquele registrado antes da intercalação (FIGURA 43 difratograma D). Apesar dos sólidos

apresentarem todos os principais picos de difração esperados para os compostos baseados em HDL, esses sinais se apresentam com menor definição e intensidade, sugerindo uma diminuição na cristalinidade do material após o procedimento de intercalação. Para ambos os sólidos **MA-W1** e **MA-Mo1** observa-se uma drástica diminuição de intensidade no pico oriundo do plano (003), referente ao empilhamento das lamelas ao longo do eixo c no espaço. Essa diminuição de intensidade sugere que esses compostos possam ter perdido a organização ao longo da direção de empilhamento das lamelas, conferindo à esses sólidos um menor grau de empilhamento das lamelas. Além disso, para esses sólidos não é observado o deslocamento dos sinais referentes à família de planos (003), (006) e (009) para menores valores de ângulo em  $2\theta$  como era esperado se os íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  estivessem intercalados no espaço interlamelar. Esse resultado novamente sugere que os íons de interesse podem não estar intercalados no espaço interlamelar.

Diante desses resultados, para ambas as famílias de sólidos (**FIGURA 43**) não se pode afirmar que a intercalação foi alcançada com sucesso e que na verdade os íons de interesse possam estar localizados não no espaço interlamelar como era esperado, mas sim, em sua maioria, na superfície das lamelas dos HDL.

Ardau e colaboradores [128] relatam que o processo de intercalação pode ser influenciado tanto pela relação dos metais  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  que compõem as lamelas do HDL, quanto pela quantidade de matéria dos íons que se pretende intercalar, isto é, depende do emprego de um meio de reação mais ou menos saturado com os íons de interesse, por exemplo molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Os autores relatam nesse trabalho que diferentes relações  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  podem levar a diferentes mecanismos de interação entre a espécie aniônica molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e o HDL. Eles observaram que quanto maior é essa relação, por exemplo 3:1, o processo de troca iônica entre o HDL e os íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  se dá principalmente por meio da troca dos íons no espaço interlamelar. Os autores argumentam que isso ocorre devido a baixa densidade de carga positiva das lamelas quando da utilização de um HDL com relação  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  3:1, o que facilitaria a liberação dos ânions localizados no espaço interlamelar para o meio de reação e favoreceria a entrada do íon de interesse no espaço interlamelar.

De acordo com a relação atômica calculada para os sólidos sintetizados **ZA-Mo1**, **ZA-W1**, **MA-Mo1** e **MA-W1** baseada nos dados de EDS (**TABELA 5**), observa-se que para os sólidos **ZA-Mo1** e **ZA-W1** (**TABELA 5** linhas 1 e 2 respectivamente) a relação  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  é de aproximadamente 2:1, e para os sólidos **MA-Mo1** e **MA-W1** (**TABELA 5** linhas 3 e 4 respectivamente) a relação  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  é de aproximadamente 3:1. Como os sólidos apresentam diferentes proporções entre  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ , espera-se que a densidade de carga positiva das lamelas também seja diferente. Os sólidos com maior densidade de carga positiva nas lamelas são aqueles que apresentam a menor relação  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ .

Como foi observado no trabalho de Arda e colaboradores [128] esperava-se principalmente que os sólidos **MA-Mo1** e **MA-W1**, que apresentam uma relação  $M^{2+}/M^{3+}$  3:1, pudessem permitir a intercalação dos íons de interesse, tendo em vista a menor densidade de carga positiva das lamelas, o que não foi observado a partir da análise dos resultados de difração de raios X para esses sólidos.

Com relação aos sólidos em que as lamelas apresentam maior densidade de carga positiva, como é o caso do sólido **ZA-Mo1** e **ZA-W1** (TABELA 5 linhas 1 e 2 respectivamente) a interação entre os íons de interesse e as lamelas do HDL ocorre preferencialmente por meio das fortes interações eletrostáticas desses íons com a superfície externa das lamelas, e portanto, o processo de intercalação nesse caso não é favorecido.

**TABELA 5. RELAÇÃO ATÔMICA  $M^{2+}/M^{3+}/\text{ÂNION}$  CALCULADA BASEADOS NOS DADOS DE EDS.**

Nº	Sólidos	Relação atômica $M^{2+}/M^{3+}/\text{ÂNION}$
1	ZA-Mo1	1,9/1,0/0,3
2	ZA-W1	2,3/1,0/0,3
3	MA-Mo1	2,9/1,0/0,3
4	MA-W1	2,9/1,0/0,4

Esses resultados corroboram os resultados obtidos para os sólidos **ZA-Cl** e **MA-Cl** (item 2.II.2.1), onde pretendia-se a troca iônica dos íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) por íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ). Como não foi constatada a intercalação dos íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  nesses sólidos, pode ser que na verdade ainda exista uma grande quantidade de íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) no espaço interlamelar desses sólidos ao invés de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e, sabendo-se que há uma grande afinidade entre esses íons carbonato e as lamelas do HDL, o processo de troca iônica e posterior intercalação dos íons de interesse é dificultado. Esse pode ser um dos motivos pelo qual não foi observado pelos resultados de difração de raios X a intercalação dos íons de interesse no espaço interlamelar.

Para que fosse possível obter alguma evidência da presença dos íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  nos sólidos, utilizou-se a técnica de espectroscopia vibracional Raman (FIGURA 44).

Observa-se nos espectros Raman para todos os sólidos sintetizados, antes ou após o procedimento de troca iônica (FIGURA 44) a presença de bandas na região entre 1060-1065  $\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas são atribuídas aos modos vibracionais das ligações C-O dos íons carbonato presentes no espaço interlamelar dos sólidos. Além disso, as bandas na região



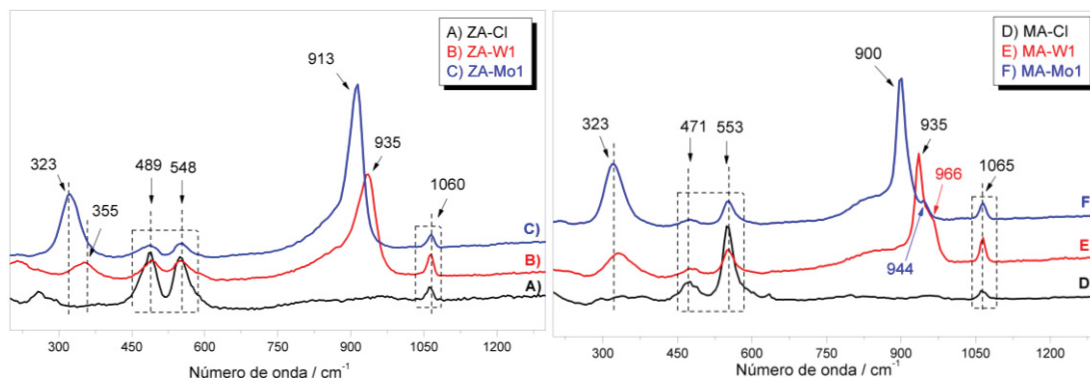
entre 450-600  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos vibracionais das ligações Zn-OH, Al-OH e Mg-OH dos metais que compõe as lamelas dos sólidos [129].

Como discutido anteriormente, o controle do pH do meio de reação é fundamental para garantir a intercalação do íon de interesse. No caso dos íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  um pH acima de 8,0 é suficiente para garantir a formação dessas espécies, caso contrário essas espécies podem ser convertidas em polioxometalatos se o pH do meio for inferior a 8,0. Ambas as espécies molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  ou heptamolibdato  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  são distinguíveis quando analisadas por espectroscopia vibracional Raman. Na **FIGURA 44** os espectros C (para a espécie **ZA-Mo1**) e F (para a espécie **MA-Mo1**) mostram uma intensa banda na região de 900-913  $\text{cm}^{-1}$ . Essa banda é atribuída ao estiramento da ligação  $\text{Mo}=\text{O}_t$  no qual o átomo de molibdênio está tetraedricamente coordenado por 4 átomos de oxigênio. Além disso, observa-se uma banda de menor intensidade na região de 323  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída ao modo vibracional de deformação angular da ligação  $\text{Mo}=\text{O}$ . As espécies do tipo heptamolibdato  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  que podem ser formadas caso o pH do meio seja acidificado até valores entre 6,0-7,0 apresentam bandas nas regiões de 947  $\text{cm}^{-1}$  e 340  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro C para a espécie **ZA-Mo1** essas bandas não são observadas, sugerindo assim que nesse sólido há majoritariamente a presença de íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$ . No espectro F para o sólido **MA-Mo1** observa-se o aparecimento de um ombro em 944  $\text{cm}^{-1}$ . Esse ombro pode ser atribuído à presença de espécies do tipo heptamolibdato  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , sugerindo que esse sólido é constituído por uma mistura entre íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e heptamolibdato  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  em sua estrutura [130,131].

Nos espectros da **FIGURA 44** (espectros B para o sólido **ZA-W1** e E, para o sólido **MA-W1**) observa-se uma intensa banda na região de 935  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda de menor intensidade em 355  $\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas são atribuídas aos modos vibracionais oriundos do estiramento simétrico das ligações  $\text{W}=\text{O}_t$  e deformação angular da ligação  $\text{W}=\text{O}$  dos íons tungstato. Esses resultados confirmam a presença dos íons tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  na composição dos sólidos sintetizados. Para o sólido **MA-W1** (espectro E) além das bandas oriundas dos íons tungstato já mencionadas, há também um ombro na região de 966  $\text{cm}^{-1}$ . Esse ombro pode ser atribuído à presença de íons paratungstato  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$  também na composição desse sólido, sugerindo que o sólido **MA-W1** pode ser também composto por uma mistura de íons tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  e paratungstato  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$  em sua estrutura [132].

Apesar de não ser possível inferir acerca da intercalação dos íons de interesse no espaço interlamelar dos sólidos sintetizados, por meio da técnica de espectroscopia vibracional Raman foi possível identificar a presença desses íons nos sólidos. Além disso, nos sólidos baseados no HDL magnésio/alumínio (sólidos **MA**), é possível identificar que há uma mistura entre molibdato e heptamolibdato no composto **MA-Mo1** e tungstato e paratungstato no composto **MA-W1**.

**FIGURA 44. ESPECTROS VIBRACIONAIS RAMAN PARA DOS SÓLIDOS PREPARADOS ANTES (ESPECTROS A PARA O SÓLIDO ZA-CI E D PARA O SÓLIDO MA-CI) E APÓS O PROCESSO DE TROCA IÔNICA (ESPECTRO B PARA O SÓLIDO ZA-W1, C PARA O SÓLIDO ZA-Mo1, ESPECTRO E PARA O SÓLIDO MA-W1 E F PARA O SÓLIDO MA-Mo1).**



Para melhor compreender a natureza dos íons que foram imobilizados e que compõe a estrutura dos materiais sintetizados, realizou-se a análise de espectroscopia eletrônica UVVIS de amostra sólida. A **FIGURA 45** apresenta os resultados de espectroscopia eletrônica UVVIS de amostra sólida para os compostos sintetizados e os espectros registrados foram decompostos de forma qualitativa (deconvoluídos). Para o sólido **MA-W1** (**FIGURA 45**, espectros A) identificou-se duas bandas principais. A primeira banda na região de 192 nm pode ser atribuída ao sólido HDL e a banda em 231 nm pode ser atribuída à transferência de carga O-W das espécies de molibdato presentes no HDL [60,61]. Nesse espectro, bem como no espectro resultante da sua deconvolução, não se observou a banda em 260 nm oriunda da transferência de carga dos ânions paratungstato  $W_7O_{24}^{6-}$ . Baseado nos resultados obtidos por espectroscopia vibracional Raman, onde observou-se a presença de um sinal atribuído às espécies de paratungstato  $W_7O_{24}^{6-}$  esperava-se observar uma banda referente aos íons de paratungstato  $W_7O_{24}^{6-}$  no espectro eletrônicos UVVIS para esse sólido. Tendo em vista o valor de *loading* de espécies de ânion tungstato calculado para esse sólido (**TABELA 6**), a não detecção da banda oriunda dos íons paratungstato  $W_7O_{24}^{6-}$  pode estar relacionada com a baixa quantidade desses íons no sólido, ou até mesmo devido ao grande alargamento da banda observada que não possibilita um cálculo de deconvolução mais preciso. Dessa forma, para o composto **MA-W1**, por meio dessa análise, pode-se inferir que há uma maior quantidade de íons tungstato  $WO_4^{2-}$  em relação aos íons paratungstato  $W_7O_{24}^{6-}$ .

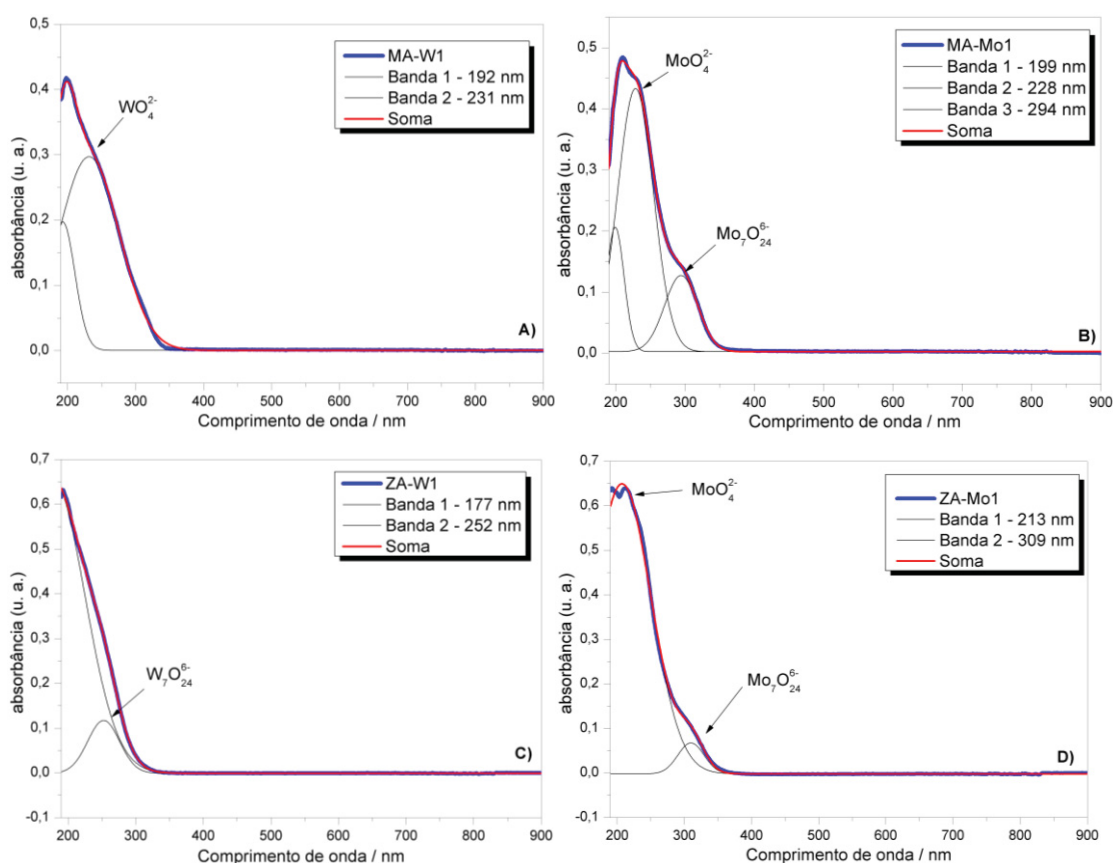
Para o sólido **MA-Mo1**(**FIGURA 45**, espectros B) observam-se duas bandas principais. A banda de maior intensidade na região de 228 nm que pode ser atribuída ao fenômeno de transferência de carga O-Mo nos íons tungstato  $MoO_4^{2-}$ . A segunda banda, de



menor intensidade na região de 294 nm pode ser atribuída à transferência de carga O-Mo referente aos íons heptamolibdato  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  [60,61].

Esse resultado corrobora o resultado obtido por espectroscopia vibracional Raman, onde foi observada a presença de um ombro na região de  $944\text{ cm}^{-1}$  atribuído a presença dos íons heptamolibdato  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ .

**FIGURA 45. ESPECTROS ELETRÔNICOS DE UVVIS EXPERIMENTAIS (LINHA AZUL) E SUAS RESPECTIVAS TENTATIVAS DE DECONVOLUÇÃO (LINHAS CINZAS E A SOMA RESULTANTE NA LINHA VERMELHA) DOS SÓLIDOS MA-W1 (A), MA-Mo1 (B), ZA-W1 (C) E ZA-Mo1 (D).**



Para o sólido **ZA-W1** (FIGURA 45, espectros C) observa-se uma pequena banda de baixa intensidade na região de 252 nm. Essa banda é atribuída à presença de íons paratungstato  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$  no sólido [60,61]. Não foi possível identificar a banda na região de 230 nm oriunda da presença de íons tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$ .

Baseado nos resultados de espectroscopia vibracional Raman (FIGURA 44), onde foi identificada uma banda referente aos modos vibracionais dos íons tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$ , sabe-se que esses íons estão presentes no sólido, contudo, baseado nos resultados obtidos na espectroscopia eletrônica UVVIS e as tentativas de deconvolução dos espectros, não foi possível identificar a presença desse íon nos sólidos preparados.

Para o sólido **ZA-Mo1** (**FIGURA 45**, espectros D) observam-se duas bandas. Uma banda de maior intensidade na região de 213 nm que pode ser atribuída à presença dos íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$ . A banda de menor intensidade em 309 nm é atribuída à presença dos íons heptamolibdato  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . Diferentemente ao que foi observado para o sólido **MA-Mo1**, a presença dos íons heptamolibdato  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  não foi observada por meio da análise de espectroscopia vibracional Raman.

**TABELA 6. DADOS DE VALORES DE *LOADING* QUALITATIVOS CALCULADOS PARA OS SÓLIDOS PREPARADOS, BASEADO NOS DADOS DE EDS.**

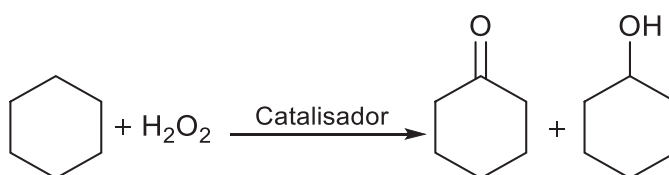
Sólido	<i>Loading</i> (mol/g)
<b>MA-W1</b>	$1,10 \times 10^{-3}$
<b>MA-Mo1</b>	$9,65 \times 10^{-4}$
<b>ZA-W1</b>	$9,45 \times 10^{-4}$
<b>ZA-Mo1</b>	$1,13 \times 10^{-3}$

Tendo em vista os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização utilizadas, é possível inferir que há de fato a presença de diferentes espécies aniônicas imobilizadas nos sólidos sintetizados sendo elas molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e heptamolibdato  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  e paratungstato  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . Além disso, constata-se que há uma distribuição dessas espécies aniônicas pelo sólido, dependendo do sólido preparado, contudo, a espécie em maior quantidade é molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  nos sólidos **MA-Mo1** e **ZA-Mo1** e tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  nos sólidos **MA-W1** e **ZA-W1**.

### 2.II.3.3. Investigação da atividade catalítica dos sólidos **ZA-W1**, **ZA-Mo1**, na reação de oxidação do cicloexano – Otimização das condições de reação

O potencial catalítico dos sólidos sintetizados foi avaliado na reação de oxidação do cicloexano por  $\text{H}_2\text{O}_2$  de acordo com o esquema da **FIGURA 46**.

**FIGURA 46. ESQUEMA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO LEVANDO AOS PRODUTOS MAJORITÁRIOS ÁLCOOL E CETONA.**



A oxidação do cicloexano é considerado um dos principais processos na indústria química. Contudo, esse processo é tido como um dos processos menos eficientes [4]. Apesar disso, por meio da oxidação do cicloexano podem ser obtidos compostos relevantes do ponto de vista industrial, como é o caso da cicloexanona e do cicloexanol, que podem ser posteriormente convertidos em fibras poliméricas de grande importância para o bem estar da população e de grande valor agregado, como é o caso do nylon 6 e do nylon 6,6 [36].

O processo industrial no qual se baseia a oxidação do cicloexano faz uso de condições extremas de reação. Utilizando altas pressões (cerca de 15 bar) e uma temperatura de 160 °C na presença de um sal de cobalto como catalisador, são obtidos após 40 minutos de reação cerca de 4% de conversão do cicloexano, com uma seletividade de 80%, a uma mistura de cicloexanona e cicloexanol (relação de 2:1) e 20% de subprodutos tais como ácido adípico, entre outros [36].

A principal desvantagem desse processo se deve primeiramente ao baixo valor de conversão do cicloexano (cerca de 4%) além da grande quantidade de base necessária para neutralizar os subprodutos ácidos formados na reação, além da imensa dificuldade na separação dos produtos do meio de reação [36,133].

Tendo em vista esse cenário no qual a reação de oxidação do cicloexano está inserida, se faz necessário a busca por processos catalíticos que sejam mais eficientes do ponto de vista de conversão e seletividade na formação dos produtos e que demandem de condições brandas de reação.

No primeiro capítulo dessa tese, já discutimos o uso de metaloporfirinas imobilizadas em HDL como catalisadores dessa reação tão importante do ponto de vista industrial. Nosso grupo tem feito contribuições expressivas nesse campo, utilizando catalisadores imobilizados em diferentes suportes [134,135].

Nessa etapa do trabalho (**Capítulo 2**), os sólidos resultantes da imobilização de espécies de tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  e de molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  também foram testados como catalisadores para a oxidação de cicloexano.

Primeiramente realizou-se a reação de oxidação do cicloexano utilizando 50 mg do sólido **ZA-W1** e do sólido **ZA-Mo1** e relação entre cicloexano/ $\text{H}_2\text{O}_2$  1:5 em quantidade de matéria. O primeiro parâmetro avaliado foi o tempo de reação. Sendo assim, a reação foi conduzida em 3 horas e 16 horas. Os resultados obtidos para essas reações são apresentados na **TABELA 7**.

Os resultados de catálise para as reações realizadas em 3 horas estão apresentados na **TABELA 7**, reações de 1 a 6.

Observa-se que a reação conduzida na presença do sólido **ZA-1** (**TABELA 7** – reação 1) o qual não passou pelo processo de intercalação dos ânions molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  ou tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  praticamente não houve formação dos produtos esperados para essa reação,

álcool e cetona. Esse resultado mostra que apenas o HDL de zinco/alumínio não é um eficiente catalisador para essa reação nessas condições experimentais desenvolvidas na **Parte I** desse capítulo e adotadas agora nessa **Parte 2**.

Na reação 2 observam-se resultados de conversão do substrato aos produtos, quando o sólido **ZA-W1** é utilizado como catalisador. Esse sólido contém os íons tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  imobilizados, e como mostrado na sua caracterização essa espécie iônica é majoritária e não há quantidades significativas de outras espécies desse metal. Para esse sólido observa-se um rendimento de conversão de 0,63% de cetona e 0,49% de álcool, e um rendimento de conversão total de cerca de 1,12%. Esse resultado demonstra que a atividade catalítica do sólido **ZA-W1** foi superior se comparada ao resultado apresentado pelo sólido **ZA-1**. A atividade catalítica superior apresentada pode ser atribuída à presença dos íons tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  no sólido, que de alguma forma podem estar envolvidos na formação da espécie catalítica ativa para essa reação. Esses resultados mostram que esse sólido é um promissor catalisador de fase heterogênea para essa reação; tendo em vista que promoveu uma conversão total de 1,12% em condições brandas de reação empregando um oxidante ambientalmente amigável, em catálise heterogênea e, portanto, passível de ser reciclado e reutilizado por muitos ciclos catalíticos, caso não haja a sua decomposição no primeiro uso, aumentando então o rendimento de conversão se somados os muitos reusos.

Quando o sólido **ZA-Mo1** foi utilizado como catalisador (**TABELA 7**, reação 3) o qual é constituído majoritariamente por íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  imobilizados, o resultado de conversão foi similar ao resultado obtido quando se utilizou o sólido **ZA-1** (**TABELA 7**, reação 1), ou seja, não se observou um rendimento de conversão significativo.

Esse resultado sugere que mesmo contendo os íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  em sua estrutura, esse sólido **ZA-Mo1** não é eficiente na conversão do cicloexano aos seus respectivos produtos nessas condições de reação diferentemente do sólido contendo o íon tungstato **ZA-W1**. De fato, algumas observações experimentais foram feitas durante as reações catalíticas que podem levar ao entendimento desses diferentes resultados catalíticos observados para os dois sólidos.

Observou-se que no exato momento da adição da solução do oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% m/m (500  $\mu\text{L}$ ) no meio de reação empregando o sólido **ZA-Mo1**, esse sólido se alterou, mudando de aspecto branco para uma cor de vermelho-alaranjado tijolo. Além disso, no mesmo instante deu-se início a uma intensa evolução de  $\text{O}_2$  no meio de reação.

Visando entender essas observações experimentais, esse fenômeno foi monitorado visualmente por mais tempo, e após 1,5 horas de reação com o sólido **ZA-Mo1** observou-se o cessar do borbulhamento de  $\text{O}_2$  e, em questão de 2 ou 3 segundos após o fim do borbulhamento, o sólido retornou ao aspecto branco inicial.

Tendo em vista esses fenômenos, buscou-se investigar a origem da mudança de cor do sólido e a evolução de  $O_2$  observada por meio da técnica de espectroscopia eletrônica na região do UVVIS.

A FIGURA 17 A apresenta o espectro eletrônico registrado da mistura de 500  $\mu\text{L}$  (5 mmol) de solução de  $H_2O_2$  35% m/v em 3 mL de acetonitrila. Observa-se uma banda alargada localizada na região de 190 nm até 340 nm que é atribuída à presença do  $H_2O_2$  no meio.

A FIGURA 17 B apresenta os espectros eletrônicos registrados do sobrenadante da reação catalítica utilizando com catalisador o sólido **ZA-W1** registrados em diferentes tempos de reação. Observa-se que para esse sólido, mesmo após 3 horas de reação a banda oriunda da presença do  $H_2O_2$  se apresenta com grande intensidade, sugerindo que mesmo após esse tempo, ainda há  $H_2O_2$  disponível no meio de reação para promover a conversão do cicloexano aos seus produtos de oxidação.

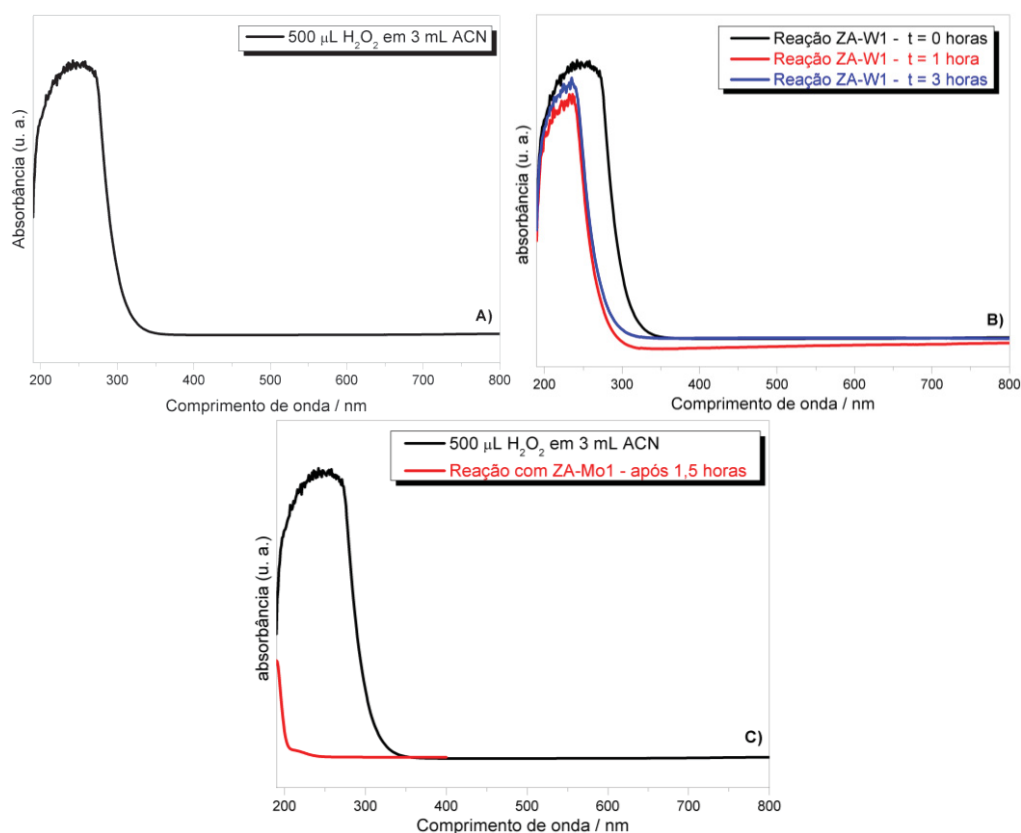
Contudo, quando se monitora a reação catalítica utilizando o sólido **ZA-Mo1** (FIGURA 47 espectros C) resultado diferente é observado. Passadas 1,5 horas do início da reação, não se observa mais a intensa banda referente a presença em solução do  $H_2O_2$ , sugerindo que após esse tempo não há mais oxidante  $H_2O_2$  disponível no meio de reação para promover a conversão do cicloexano aos seus produtos, sendo que esse oxidante provavelmente foi desproporcionado no meio justificando a intensa evolução de oxigênio observada nas reações catalíticas promovidas pelo sólido **ZA-Mo1**.

**TABELA 7. RESULTADOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO UTILIZANDO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> COMO OXIDANTE CATALISADAS PELAS ESPÉCIES PREPARADAS NESTE TRABALHO<sup>1</sup>.**

Reação	Catalisador	Tempo de reação (h)	Quantidade de espécie catalítica (mol)	Conversão de substrato aos produtos (%) <sup>2</sup>		
				Cicloexanona	Cicloexanol	Álcool + cetona
1	ZA-1	-	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01
2	ZA-W1	-	4,77x10 <sup>-5</sup>	0,63 ± 0,13	0,49 ± 0,08	1,12
3	ZA-Mo1	-	5,55x10 <sup>-5</sup>	< 0,01	< 0,01	< 0,01
4	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3	5,55x10 <sup>-5</sup>	Não detectado	Não detectado	-
5	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-	5,55x10 <sup>-5</sup>	Não detectado	Não detectado	-
6	Controle <sup>3</sup>	-	-	Não detectado	Não detectado	-
7	ZA-1	-	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01
8	ZA-W1	16	4,81x10 <sup>-5</sup>	2,74 ± 0,02	2,12 ± 0,31	4,86
9	Controle <sup>3</sup>	-	-	Não detectado	Não detectado	-

<sup>1</sup>Condições: 50 mg do catalisador **ZA-W1** ou **ZA-Mo1** ou equivalente em quantidade de matéria dos sais Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ou Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; 1 mmol (100 µL) de cicloexano; 5 mmol (500 µL) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 5 mL de acetonitrila como solvente – 3 horas ou 16 de reação a 40 °C. Todas as reações foram realizadas em ao menos duplicata. As reações foram analisadas por cromatografia a gas e os produtos da reação foram quantificados pelo método da padronização interna. <sup>2</sup>Os resultados de porcentagem de conversão se referem a quantidade de substrato que se converteu ao produto referido <sup>3</sup>Reação controle: reação realizada na ausência de qualquer sólido catalítico e apenas na presença de cicloexano, peróxido de hidrogênio e solvente.

FIGURA 47. ESPECTROS ELETRÔNICOS REGISTRADOS DE UMA SOLUÇÃO DE  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% M/M DILUÍDA EM ACETONITRILA (A), DE 500  $\mu\text{L}$  DO SOBRENADANTE DA REAÇÃO CATALÍTICA UTILIZANDO O SÓLIDO ZA-W1 (B) E 500  $\mu\text{L}$  DO SOBRENADANTES DA REAÇÃO CATALÍTICA UTILIZANDO O SÓLIDO ZA-Mo1 (C).

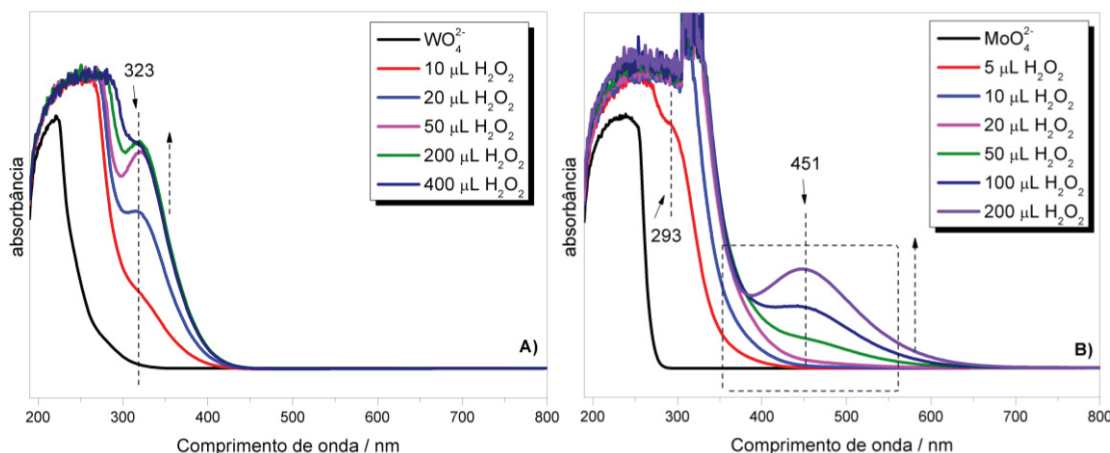


Além da intensa evolução de oxigênio, foi também observado o aparecimento de intensa cor alaranjada no sistema, como já dito. Essa constatação sugere que a mudança de cor observada nesse sólido **ZA-Mo1** pode estar diretamente relacionada com a presença do  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio e com a interação entre o oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  e as espécies aniônicas de interesse imobilizadas no HDL.

Sendo assim, realizou-se um novo experimento na tentativa de se observar alguma mudança no espectro eletrônico de uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  ou  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  com o aumento na adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio (**FIGURA 48**). O pH dessas soluções foi ajustado em 8,0 utilizando uma solução  $\text{NaOH}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .



**FIGURA 48. ESPECTRO ELETRÔNICO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE A)  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  E B)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  COM O AUMENTO NO VOLUME ADICIONADO DE  $\text{H}_2\text{O}_2$  NO MEIO.**



Baseado no espectro eletrônico registrado para a solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**FIGURA 48**, espectros B) observa-se que antes da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% m/m a solução é incolor. À medida que a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  vai sendo aumentada há a formação de uma banda na região de 293 nm. Segundo Van Laar e colaboradores [136] o surgimento de uma banda nessa região pode ser atribuído à formação de uma espécie di-peroxomolibdato ( $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ ) que apresenta cor levemente amarelada. Após a formação dessa espécie, com a sucessiva adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  essa espécie pode ser convertida ao tetra-peroxomolibdato ( $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ ) que apresenta cor vermelho-alaranjado tijolo e uma nova banda na região de 450 nm [137].

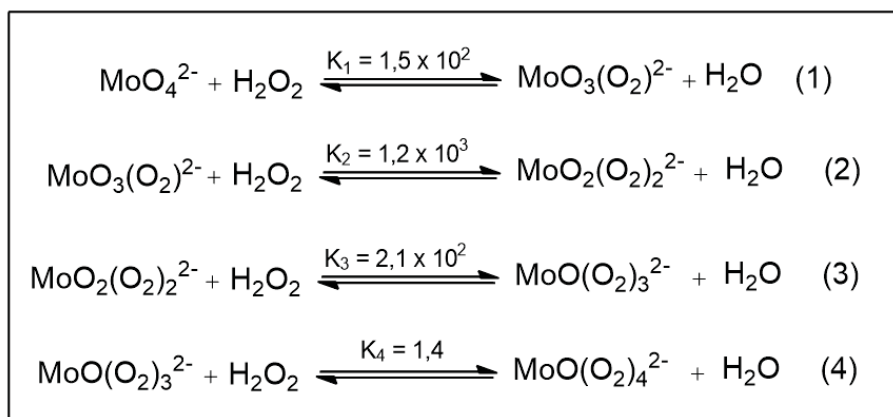
Segundo Aubry e colaboradores [138], a medida que se aumenta a relação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo}^{6+}$  ocorre a formação de diferentes espécies peroxo-molibdênio, sendo que a espécie tetra-peroxomolibdato é a última a ser formada (**FIGURA 49**).

Segundo esses autores, o íon  $\text{Mo}^{6+}$  ao interagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio é responsável por catalisar o desproporcionamento do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e as diferentes peroxo-espécies formadas são espécies intermediárias nesse processo, justificando a intensa evolução de oxigênio observada, como citado.

O espectro eletrônico observado na **FIGURA 48** espectros A para a solução de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  apresenta uma banda na região de 323 nm. À medida que se aumenta a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  observa-se um aumento na intensidade dessa banda, e não há indícios da formação de nenhuma outra banda, como foi observado no caso da solução de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



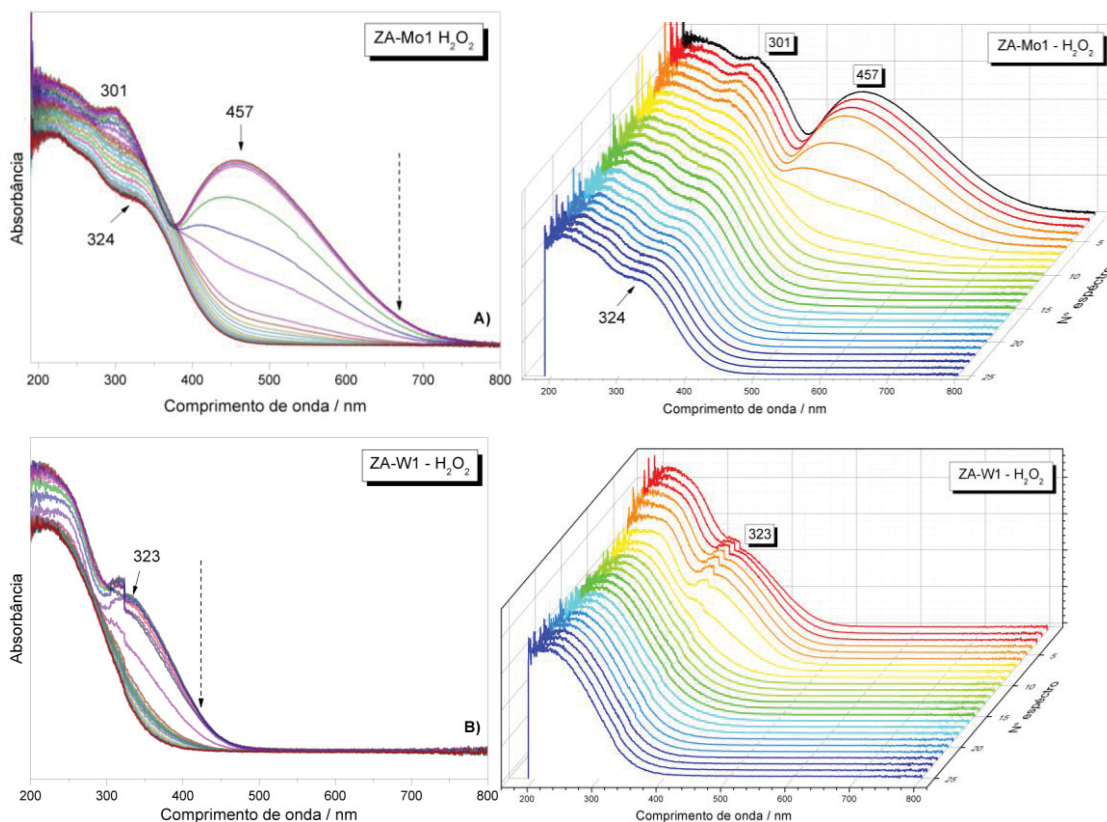
**FIGURA 49. ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS PRINCIPAIS ESPÉCIES PEROXO-MOLIBDATO FORMADAS A MEDIDA QUE SE AUMENTA A CONCENTRAÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> NO MEIO DE REAÇÃO CONTENDO A ESPÉCIE CATALÍTICA DE PARTIDA ÍON MOLIBDATO [138].**



No trabalho de Jacobs e colaboradores [139] foi observado que a interação entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com íons tungstato leva a formação direta de tetra-peroxotungstato como única espécie. Essa espécie formada apresenta uma banda na região de 330 nm e é também responsável por catalisar o desproporcionamento do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, contudo, a cinética de desproporcionamento do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por íons tungstato é mais lenta em relação à reação catalisada por íons molibdato. De fato, como foi observado nos espectros eletrônicos da FIGURA 47, onde foi analisado o sobrenadante da reação de oxidação do cicloexano, observou-se que mesmo após 3 horas de reação, ainda era possível observar a banda oriunda da presença do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio de reação que estava sendo catalisada por **ZA-W1**, enquanto que na reação catalisada por **ZA-Mo1** após 1,5 horas de reação já não era mais possível observar a presença do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio de reação.

Sendo assim, esses resultados mostram que em solução, os íons molibdato e tungstato levam a formação de peroxo-espécies e que essas espécies formadas são responsáveis por catalisar a reação de desproporcionamento do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do meio de reação com uma cinética de desproporcionamento que depende da natureza do íon metálico (W<sup>6+</sup> ou Mo<sup>6+</sup>). Contudo, levando em consideração que nas reações aqui estudadas os compostos utilizados como catalisadores são sólidos nos quais os íons tungstato e/ou molibdato estão dispersos, se faz necessário verificar qual é o comportamento desses íons nessas condições, não solúveis no meio de reação, mas dispersos no sólido de HDL. Para isso, realizou-se o registro dos espectros eletrônicos de sólido para esses compostos na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% m/v **FIGURA 50**, onde foi monitorado o desaparecimento das bandas em função do tempo.

**FIGURA 50. ESPECTROS ELETRÔNICOS NA REGIÃO DO UVVIS MONITORADOS EM FUNÇÃO DO TEMPO, DOS SÓLIDOS : A) ZA-Mo1 E B) ZA-W1 NA PRESENÇA DE DE SOLUÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% m/v.**



Como pode ser observado no espectro da **FIGURA 50 A** para o sólido **ZA-Mo1** é possível identificar a princípio três bandas em diferentes regiões. Nos primeiros espectros registrados, quando o sólido apresenta cor vermelho-alaranjado, há a presença de duas bandas, sendo a primeira na região de 301 nm e a segunda na região de 457 nm. Como já foi citado, essas bandas são oriundas da presença de espécies do tipo diperoxo-molibdato ( $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ ) que apresenta cor levemente amarelada e tetra-peroxomolibdato ( $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ ) que apresenta a cor vermelho-alaranjado respectivamente.

De acordo com o trabalho de Van Laar [136] a presença simultânea das espécies di e tetra-peroxomolibdato indica que a espécie tri-peroxomolibdato também pode estar presente como uma espécie intermediária, e se apresenta como um ombro na região de 330 nm. A princípio essa banda em 330 nm não é observada, contudo, com o passar do tempo, inicia-se o desaparecimento da banda na região de 450 nm (tetra-peroxomolibdato) que ocorre simultaneamente com o surgimento de um ombro na região de 324 nm. A formação desse ombro em 324 nm pode ser atribuída à presença da espécie tri-peroxomolibdato oriunda da decomposição das espécies tetra-peroxomolibdato.

O tempo desde o início do monitoramento, até o total desaparecimento da banda em 450 nm e o aparecimento da banda em 324 nm foi de 2 horas. Após esse período, passadas

mais 4 horas de monitoramento (6 horas no total), os espectros eletrônicos registrados permaneceram inalterados, sem a diminuição na absorbância do ombro em 324 nm, sugerindo que após a formação da espécie de tri-peroxomolibdato oriunda da decomposição da espécie tetra-peroxomolibdato, não há a total reversão até a formação das espécies di-peroxomolibdato e muito menos à formação dos íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  presentes inicialmente no sólido e que na verdade, por esse ombro em 324 nm fazer parte de uma banda maior mais alargada, sugerindo que pode existir uma mistura de espécies tais como molibdato e tri-peroxomolibdato.

No espectro da **FIGURA 50**, espectros B para o sólido **ZA-W1**, no início do monitoramento observa-se apenas a presença de um ombro em 323 nm. Como já foi citado, esse ombro pode ser atribuído à formação de espécies do tipo tetra-peroxotungstato. Passadas 2,1 horas desde o início do monitoramento, observa-se o desaparecimento desse ombro em 323 nm, sugerindo que a espécie tetra-peroxotungstato não está mais presente no sólido.

Passadas mais 4 horas de monitoramento (6,1 horas no total), o perfil espectral permanece inalterado e há apenas a presença de uma banda mais alargada. Isso sugere que essa banda pode ser oriunda da formação de uma mistura de espécies, dentre elas os tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  presentes inicialmente no sólido. Como essa banda apresenta um perfil diferente daquele observado quando se analisou apenas o sólido **ZA-W1** na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  **FIGURA 45**, espectro C é, não se pode dizer ao certo qual é a composição exata dessas novas espécies presentes após o desaparecimento do ombro 323 nm.

Sendo assim, após a análise dos resultados obtidos por espectroscopia eletrônica dos sólidos para esses compostos (**FIGURA 50**), observa-se que na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  existe a formação de uma espécie tetra-peroxomolibdato ou tetra-peroxotungstato e que provavelmente essas espécie possam estar envolvidas na atividade catalítica dos sólidos estudados.

Semelhantemente ao resultado envolvendo o sólido **ZA-1** (**TABELA 7**, reação 1), as reações conduzidas utilizando o  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**TABELA 7**, reação 4) e  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**TABELA 7**, reação 5) também não apresentaram resultados de conversão do substrato aos produtos. Levando em consideração que ambos os sais utilizados são praticamente insolúveis em acetonitrila, esses dois resultados sugerem fortemente que as espécies molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  livres da presença do composto lamelar não são catalisadores efetivos para essa reação de oxidação nas condições estudadas nesse trabalho, sugerindo um efetivo sinergismo suporte – ânion que resulta na conversão de substrato aos produtos de oxidação como foi observado na reação 2 com o íon tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$ .

Finalmente, nas reações realizadas na ausência de qualquer sólido como catalisador (reação controle – **TABELA 7**, reação 6) também não se observou conversão do substrato cicloexano aos produtos álcool e cetona utilizando o peróxido de hidrogênio como oxidante; resultado esse esperado, dada a grande dificuldade em se oxidar alcanos cíclicos como já foi relatado.

Baseando-se nos resultados do catalisador **ZA-W1** que apresentou maior atividade catalítica em termos de conversão do cicloexano aos seus respectivos produtos (**TABELA 7**, reação 2), buscou-se modificar algumas condições de reação para esse catalisador visando entender se as condições estudadas na **Parte I** poderiam ainda ser mais otimizadas com esse sólido.

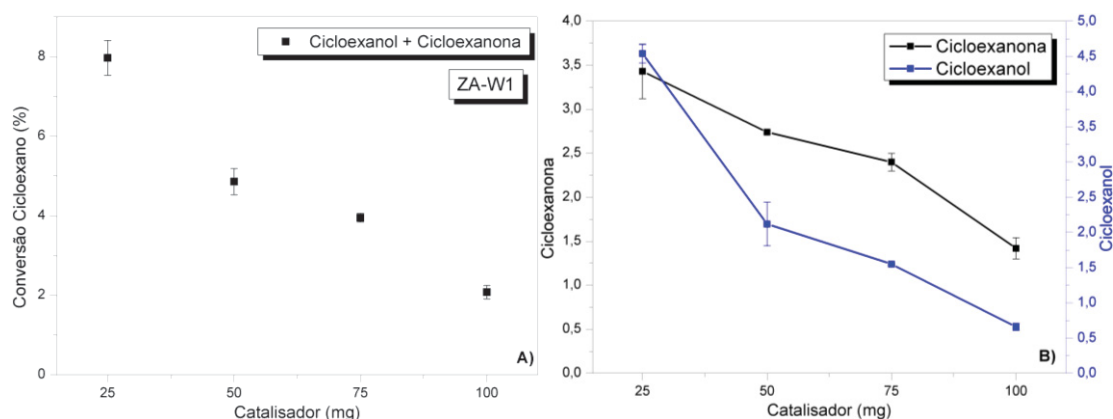
O primeiro parâmetro modificado foi o tempo de reação. Os ensaios foram feitos utilizando as mesmas quantidades de sólidos e reagentes descritas no item **2.II.3.3**. A única diferença foi que o tempo de reação foi aumentado para 16 horas. Esse parâmetro foi modificado baseando-se no trabalho de Bagherzadeh e colaboradores [140]. Os resultados referentes a essa modificação experimental estão apresentados na **TABELA 7**, reações de 7 a 9.

Observa-se novamente que após 16 horas, tanto o sólido **ZA-1** quanto a reação controle (**TABELA 7**, reações 7 e 9 respectivamente) não apresentam resultados de conversão do substrato aos produtos, sugerindo que o aumento do tempo de reação não favorece a oxidação deste substrato na condições investigadas, na ausência de espécie catalítica.

No entanto, quando o sólido **ZA-W1** foi usado como catalisador (**TABELA 7**, reação 8) um surpreendente resultado foi obtido. O resultado total de conversão de substrato aos produtos cetona+álcool praticamente quadruplicou mostrando que o tempo de reação de fato leva a maior conversão com esse sólido visto que, como observado no acompanhamento por UVVIS da reação (**FIGURA 47**), ainda pode existir quantidade suficiente de peróxido de hidrogênio para promover a oxidação catalítica do cicloexano nesse tempo maior. Além disso, foi observado também que as quantidades de cetona e de álcool mantiveram proporções semelhantes e não havendo reoxidação de álcool a cetona o que poderia ser esperado nesse tempo de reação maior.

O segundo parâmetro modificado para esse sistema de reação foi a variação na quantidade de sólido utilizado. As reações foram realizadas utilizando-se 25 mg, 50 mg, 75 mg e 100 mg de cada sólido, mantendo o tempo de reação em 16 horas e a temperatura em 40 °C. O procedimento realizado para a extração e quantificação do produto formado foi o mesmo descrito no item **2.II.3.3**.

**FIGURA 51. RESULTADOS DE CONVERSÃO E SELETIVIDADE OBTIDOS APÓS VARIAÇÃO NA QUANTIDADE DE CATALISADOR PARA O SÓLIDO ZA-W1.**



A **FIGURA 51** apresenta os resultados de conversão para a reação de oxidação do cicloexano após a variação na quantidade de sólido na reação, e o resultado é novamente surpreendente. Observa-se que na medida em que se diminui a quantidade de sólido na reação, há um aumento significativo no resultado de conversão do cicloexano aos seus respectivos produtos, chegando a alcançar aproximadamente 8% de conversão quando se utilizou apenas 25 mg do sólido **ZA-W1**, enquanto que quando se aumentou a quantidade de sólido no meio, houve uma diminuição nos resultados de conversão, chegando a aproximadamente 2% de conversão utilizando 100 mg do sólido **ZA-W1**.

Na medida em que se trabalha em um meio de reação mais diluído, menor é a tendência da formação de agregados no meio, tornando o acesso à espécie catalítica facilitado. Além disso, mais eficiente se torna a difusão dos reagentes no meio de reação. Essa sinergia pode levar a um aumento na atividade catalítica, como o que foi observado.

Na **FIGURA 51 B** e **TABELA 8** observam-se os dados de seletividade para essa reação. Pode-se notar que a variação na quantidade de sólido afeta a seletividade da reação. A medida em que se aumentou a quantidade do sólido no meio de reação, aumentou-se também a relação ONA/OL, ou seja, favoreceu o aumento na quantidade de cetona formada, enquanto que, quando houve a diminuição na quantidade de sólido no meio de reação, a relação ONA/OL também diminuiu, ou seja, levando a uma diminuição na quantidade de cetona formada e um aumento na quantidade de álcool formado.

Baseado nesses resultados observa-se que a seletividade do catalisador para esse sistema pode ser modulada por meio da variação na quantidade de sólido utilizada.

**TABELA 8. INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO NA QUANTIDADE DE CATALISADOR NA SELETIVIDADE DA REAÇÃO**

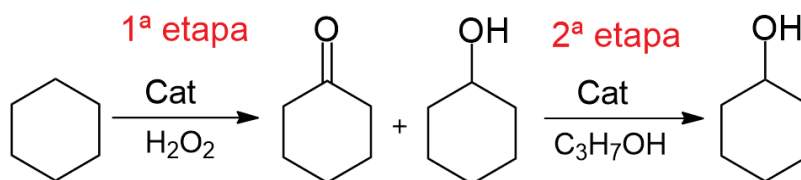
Massa de sólido catalisador (mg)	relação de porcentagem de conversão ONA/OL
25	0,7
50	1,2
75	1,5
100	2,1

#### 2.II.2.5. Investigação da atividade catalítica dos sólido ZA-W1 na reação de redução MPV

Como mencionado, o objetivo de se investigar a atividade catalítica desse sólido **ZA-W1** tanto na reação de oxidação do cicloexano, cujos resultados já foram descritos, como na reação redução MPV é o de utilizá-lo como catalisador de fase heterogênea em uma reação sequencial *one-pot* do tipo Tandem assistida, a qual é caracterizada pela necessidade da adição de um reagente desencadeador de uma das etapas da reação.

Na reação sequencial que se pretende estudar, a primeira etapa da reação é a oxidação do cicloexano, levando à formação de cetona e álcool, seguida da adição de isopropanol no meio de reação, para que possa então ser iniciada a segunda etapa de reação que é a redução da cetona formada na primeira etapa ao álcool cicloexanol **FIGURA 52**.

**FIGURA 52. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REAÇÃO TANDEM ASSISTIDA. 1ª ETAPA: OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, LEVANDO À FORMAÇÃO DE CICLOEXANONA E CICLOEXANOL. 2ª ETAPA: ADIÇÃO DE ISOPROPANOL NO MEIO DE REAÇÃO E REDUÇÃO DA CICLOEXANONA FORMADA NA 1ª ETAPA À CICLOEXANOL.**



Os resultados obtidos na reação de redução MPV utilizando o **ZA-W1** como catalisador estão apresentados na **TABELA 9**.

Com pode ser observado na **TABELA 9**, reação 1 quando a reação foi conduzida na temperatura de 40 °C foi possível observar aproximadamente 0,03% de conversão de cicloexanona ao seu produto de redução cicloexanol, enquanto que houve a formação de aproximadamente 0,75 % de isopropanona como produto de oxidação do isopropanol.



Quando a reação foi conduzida a uma temperatura de 70 °C, **TABELA 9** reação 2, não detectou-se a formação de cicloexanol e houve uma diminuição na formação de isopropanona.

**TABELA 9. RESULTADOS DA REAÇÃO DE REDUÇÃO MPV UTILIZANDO COMO CATALISADOR O ZA-W1.**

Reação	Catalisador	Temperatura (°C)	Cicloexanol (%)	Isopropanona (%)
1	ZA-W1	40	0,028 ± 0,003	0,748 ± 0,033
2	ZA-W1	70	Não detectado	0,413 ± 0,072

Observa-se que mesmo na presença de peróxido de hidrogênio no meio de reação, foi possível detectar o produto oriundo da redução da cicloexanona, o cicloexanol **TABELA 9** reação 1. Esses resultados sugerem a presença de alguma espécie catalítica no meio capaz de promover a reação de redução. De fato, esse é um resultado muito interessante pois sabe-se que a interação entre peróxido de hidrogênio e íons tungstato leva à formação de espécies do tipo peroxo-tungstato responsáveis em promover a oxidação de substratos orgânicos, como já foi citado. Contudo, baseando-se nesse resultado da **TABELA 9** reação 1 sugere-se que nem todos os tungstato presentes no HDL estão contribuindo para a formação desses peroxo-complexos, e que provavelmente pode haver algumas espécies de tungstato disponíveis para atuarem como ácidos de Lewis e promoverem a reação de redução da cicloexanona ao cicloexanol como foi observado.

Além disso, a conversão do isopropanol à isopropanona observada pode ser atribuída à soma entre atividade catalítica das espécies de peroxotungstato gerados na presença do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que podem oxidar o isopropanol gerando isopropanona e o consumo do isopropanol utilizado como reagente na reação de redução da cicloexanona ao cicloexanol que também converte isopropanol em isopropanona.

Além disso, observa-se que na reação conduzida a uma temperatura mais elevada **TABELA 9** reação 2 houve uma diminuição no valor de conversão de isopropanol a isopropanona. Sabe-se que o aumento na temperatura pode levar a um aumento na taxa de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [141]. A diminuição da quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para esse sistema pode limitar a formação das espécies catalíticas peroxotungstato, o que pode refletir em menores resultados de conversão do isopropanol a isopropanona como o que foi observado.

Não foi observado a conversão da cicloexanona ao cicloexanol após a reação ser conduzida a uma elevada temperatura **TABELA 9** reação 2. Nesse caso, como foi observado nos resultados obtidos por meio do planejamento fatorial realizado na parte I desse capítulo, item **2.1.3.4**, além do aumento na temperatura do sistema de reação, o

aumento no tempo de reação pode influenciar na melhora da atividade catalítica do sólido, levando à formação do produto de interesse na reação de redução MPV utilizando esses tipos de catalisadores (espécies de tungstato imobilizadas em hidróxido duplo lamelar). Como a reação 2 da **TABELA 9** foi conduzida em apenas 3 horas de reação, talvez fosse necessário aumentar o tempo de reação para que se pudesse melhor avaliar a atividade catalítica do **ZA-W1** nessas condições.

Apesar disso, o resultado de conversão da cicloexanona ao cicloexanol obtido na reação 1 **TABELA 9** demonstra que um sistema de reação sequencial Tandem Assistida empregando esse tipo de catalisador **ZA-W1** pode ser promissor. É preciso destacar que mesmo na presença de peróxido de hidrogênio, um composto utilizado na primeira etapa de reação como agente oxidante, ainda assim, a segunda etapa da reação sequencial foi desencadeada e houve a conversão da cicloexanona ao cicloexanol como era esperado para esse sistema.



## 2.II.4. CONCLUSÕES PARCIAIS DA PARTE II

Nessa segunda parte do Capítulo 2 foram preparados sólidos baseados em hidróxidos duplos lamelares Zn/Al e Mg/Al na proporção 3:1 utilizando o método da coprecipitação a pH constante. Esses sólidos foram denominados **ZA-1** e **MA-1**. Após a síntese desses materiais, buscou-se promover a troca iônica dos íons carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$  por íons cloreto  $\text{Cl}^-$  visando a posterior remoção facilitada dos íons cloreto frente aos íons carbonato e intercalação dos íons de interesse baseados nos oxo-ânions molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$ . Os sólidos obtidos após o procedimento de troca entre os íons carbonato por íons cloreto foram denominados **ZA-Cl** e **MA-Cl**. Esses sólidos foram caracterizados por difratometria de raios X de pó (DRX-pó). Baseado nos resultados da análise de DRX-pó, constatou-se que ambos sólidos antes **ZA-1** e **MA-1** e após o processo de troca iônica **ZA-Cl** e **MA-Cl** apresentaram todos os picos de difração esperados para a classe dos compostos baseados em hidróxido duplos lamelares, inclusive com o mesmo valor de distância basal calculada em 7,8 Å para o **ZA-1** e **ZA-Cl** e 7,7 Å para o **MA-1** e **MA-Cl**, e portanto, não sendo possível inferir com certeza se ocorreu a troca iônica total ou parcialmente.

Os sólidos **ZA-Cl** e **MA-Cl** passaram pelo processo de troca iônica na presença dos íons molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  e íons tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$  e após obtenção foram denominados **ZA-Mo1**, **ZA-W1**, **MA-Mo1** e **MA-W1**. Esses sólidos foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia vibracional Raman e espectroscopia eletrônica UVVIS.

Por meio da técnica de difração de raios X constatou-se que os sólidos **ZA-Mo1** e **ZA-W1** apresentaram padrão de difração muito similar ao do sólido de partida **ZA-Cl**, e não se observou o deslocamento dos picos referentes aos planos (003), esperado caso um aumento ou diminuição no espaçamento basal fosse detectado e portanto, não foi possível inferir sobre a localização dos íons tungstato ou molibdato no sólido. No caso dos sólidos **MA-Mo1** e **MA-W1** o padrão de difração observado após o processo de troca iônica foi ligeiramente diferente do padrão de difração do sólido de partida **MA-Cl**. Nesse caso observou-se uma significativa diminuição na intensidade dos picos referentes aos planos (003), dando a entender que esses sólidos apresentam menor grau de empilhamento das lamelas em relação ao sólido de partida **MA-Cl**. Observou-se também a diminuição na intensidade de praticamente todos os picos, sugerindo que após o processo de troca iônica, esses sólidos diminuíram sua cristalinidade. Contudo, novamente não foi possível inferir sobre a localização dos íons molibdato ou tungstato nos sólidos.

Em seguida, os sólidos **ZA-Mo1**, **ZA-W1**, **MA-Mo1** e **MA-W1** foram analisados por espectroscopia vibracional Raman. Por meio dessa técnica foi possível identificar nos sólidos a presença dos íons tungstato ou molibdato. Nos sólidos **ZA-W1** e **ZA-Mo1** não foi

detectada a presença de nenhum modo vibracional que pudesse ser atribuído a alguma outra espécie ânionica como, por exemplo, heptamolibdato e paratungstato. Já nos sólidos **MA-W1** e **MA-Mo1**, além das espécies de interesse tungstato e molibdato, foi também identificada a presença de modos vibracionais oriundos de outras espécies aniônicas tais como heptamolibdato e paratungstato.

Esses sólidos também foram caracterizados por espectroscopia eletrônica UVVIS de sólido, onde foi possível, por meio do artifício matemático de deconvolução de bandas obter informações acerca da composição e quantidade de espécies presentes nos sólidos. Nos sólidos **ZA-W1** não se identificou a presença de íons tungstato como era esperado e como já havia sido identificado por espectroscopia vibracional Raman. Já para o sólido **ZA-Mo1** foi possível detectar a presença de íons heptamolibdato (4,5%) além dos íons tungstato (94,3%). No caso do sólido **MA-W1** não se identificou a presença dos íons paratungstato, como haviam sido identificados por espectroscopia vibracional Raman. Por outro lado, para o sólido **MA-Mo1** foi identificado a presença de 21,1% de íons heptamolibdato e de 78,8% de íons molibdato.

Os sólidos **ZA-W1** e **ZA-Mo1** foram utilizados como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante. Observou-se que em 3 horas de reação obteve-se 1,12% de conversão do cicloexano aos seus respectivos produtos cicloexanol e cicloexanona. A reação conduzida com o sólido **ZA-Mo1** não levou à formação significativa dos produtos esperados. Quando a reação foi conduzida em 16 horas, obteve-se um resultado de conversão surpreendente para o sólido **ZA-W1** alcançando um valor de conversão total de 4,86%. Enquanto para o sólido **ZA-Mo1** mesmo após o aumento no tempo de reação, não foi possível detectar nenhum produto esperado para a reação.

Observou-se que no momento da adição do oxidante peróxido de hidrogênio no meio de reação, conduzida na presença do sólido **ZA-Mo1** dava-se início a uma intensa evolução de oxigênio e o sólido passa a apresentar uma coloração vermelho-alaranjado. A mudança de cor no sólido não foi observada para as reações conduzidas com o sólido **ZA-W1**. Investigou-se a mudança na cor do sólido por espectroscopia eletrônica UVVIS. Foi constatado que após a adição do peróxido de hidrogênio no meio de reação, ocorre a formação de diferentes espécies do tipo peroxo-metal (mono, di, tri e tetra-peroxo espécies) que segundo a literatura são as espécies responsáveis em promover a transferência de oxigênio do catalisador para o substrato.

Realizou-se a reação com o catalisador **ZA-W1** variando-se a quantidade de sólido no meio de reação. O resultado de conversão obtido foi, mais uma vez, surpreendente. Observou-se que na medida em que se diminuía a quantidade de sólido no meio de reação o valor de conversão aumenta, enquanto que na medida em que se aumenta a quantidade

de sólido, o valor de conversão diminui. Obteve-se o máximo de conversão de aproximadamente 8% quando se utilizou 25 mg de sólido.

O sólido **ZA-W1** também foi investigado como catalisador na reação de redução MPV entre ciclohexanona e isopropanol. A reação conduzida foi uma simulação de segunda etapa de uma reação sequencial Tandem assistida, na qual na primeira etapa ocorre a oxidação do cicloexano e na segunda etapa ocorre a redução da cicloexanona a cicloexanol por meio da adição de um agente desencadeante. Observeu-se um resultado promissor para esse catalisador quando a reação foi conduzida a uma temperatura de 40 °C. Observou-se a conversão da cicloexanona à cicloexanol mesmo na presença de peróxido de hidrogênio no meio de reação.

De modo geral, os estudos catalíticos aqui apresentados levaram a resultados surpreendentes e mostraram que os sólidos sintetizados são catalisadores que podem atuar tanto na reação de oxidação do cicloexano, quanto na reação de redução MPV, demonstrando um grande potencial para atuarem como catalisadores nas reações sequenciais Tandem assistida.

## IV CONCLUSÕES FINAIS DESSA TESE

Nesse trabalho foram apresentados os resultados obtidos com dois sistemas catalíticos distintos tendo em comum o composto lamelar HDL.

No primeiro sistema, que foi desenvolvido em parceria com o grupo do professor Alexandre Amaral Leitão da Universidade Federal de Juiz de Fora, especializado em cálculos teóricos e também com o grupo do professor Fernando Wypych desta instituição, especializado na síntese e caracterização de compostos lamelares, foi possível estudar a influência de diferentes contra cátions utilizados para contrabalançar as cargas de grupos sulfonato presentes na periferia de porfirinas aniônicas, na atividade catalítica de metaloporfirinas de ferro(III) imobilizadas em sólidos de HDL e utilizados como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano.

Observou-se experimentalmente que a metaloporfirina que apresenta íons  $H^+$  como contra cátions foi mais eficiente na reação de oxidação do cicloexano em relação à metaloporfirina que apresenta íons  $Na^+$  como contra cátions. Esses resultados corroboraram os resultados de cálculos teóricos previamente obtidos, baseados no método de Teoria do Funcional de Densidade (DFT) pelo grupo de Juiz de Fora. Foi constatado que a interação dos íons  $Na^+$  com os grupos sulfonato leva a um aumento na barreira energética para a formação da espécie catalítica ativa, além de promoverem uma redistribuição de densidade eletrônica que se localiza sobre os átomos de nitrogênio pirrólicos e o íon de ferro(III) na metaloporfirina **FeP1**. Essa característica não foi observada na metaloporfirina **FeP2**. A esta redistribuição de densidade eletrônica, juntamente com aumento na barreira energética para formação da espécie catalítica ativa foram atribuídos os diferentes resultados catalíticos obtidos.

O segundo sistema estudado foi dividido em duas partes. Na **Parte I** foi realizada a síntese de compostos lamelares intercalados com íons tungstato  $WO_4^{2-}$ , molibdato  $MoO_4^{2-}$  ou carbonato  $CO_3^{2-}$ . A síntese desses sólidos foi feita visando a investigação da atividade catalítica desses compostos em duas reações distintas. A reação de redução MPV da cicloexanona ao cicloexanol e a reação de oxidação do cicloexano. O objetivo principal no desenvolvimento desse sistema foi o de avaliar se esses sólidos podem ser candidatos para atuarem como catalisadores em reações sequenciais do tipo Tandem assistida, no qual a primeira etapa é a oxidação do cicloexano levando a formação de cicloexanona e cicloexanol, e a segunda etapa é a reação de redução MPV da cicloexanona formada por meio da utilização do isopropanol como doador de hidrogênio.

Por meio dos resultados obtidos para esses sólidos nas reações de redução MPV, constatou-se que ambos são capazes de atuar como catalisadores para essa reação, sendo que o sólido **HDL-W** foi o mais eficiente nessa reação em relação ao sólido **HDL-Mo**. Esse

sistema foi submetido a um planejamento fatorial o qual visava investigar condições ótimas de reação. Observou-se que o tempo de reação e a temperatura de reação foram as variáveis mais importantes e comuns aos dois catalisadores.

A outra reação em que a atividade catalítica destes sólidos foi avaliada, foi na reação de oxidação do cicloexano. Para essa reação observou-se que ambos os sólidos foram capazes de atuar como catalisadores e que ambos levaram à formação de cetona como único produto para essa reação. O sólido **HDL-Mo** demonstrou ser um catalisador mais eficiente para essa reação em relação ao sólido **HDL-W**. Além disso, comparando os resultados catalíticos dos sólidos baseados em HDL e íons molibdato e tungstato (**Capítulo 2**) com os sólidos preparados com as ferroporfirinas (**Capítulo 1**) observou-se melhores resultados catalíticos de conversão de cicloexano aos produtos álcool e cetona, com peróxido de hidrogênio, empregando os sólidos de tungstato e molibdato como catalisadores. Esse resultado é muito interessante visto que metaloporfirinas são reconhecidos catalisadores eficientes de reações de oxidação.

Na **Parte II** do **Capítulo 2** envolvendo atividades parcialmente desenvolvidas no período de doutorado sanduíche realizado na França, no grupo do professor Dr. Claude Forano e Dr. Vanessa Prevot, foi realizada a síntese de novos compostos lamelares de HDL seguidos pela tentativa de intercalação com íons tungstato  $\text{WO}_4^{2-}$ , molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$ . A síntese desses compostos foi feita visando à obtenção de sólidos com estrutura bem definida, do ponto de vista da homogeneidade na cristalinidade e intercalação dos íons de interesse, para que pudessem ser melhor investigados como catalisadores na reação sequencial Tandem assistida.

As reações investigadas foram a oxidação do cicloexano na presença de peróxido de hidrogênio, levando a formação de cicloexanona e cicloexanol e, em seguida na reação de redução MPV entre cicloexanona e isopropanol, levando à formação de cicloexanol e isopropanona.

Os resultados obtidos nas reações de oxidação do cicloexano empregando esses sólidos, especialmente o sólido **ZA-W1** foram surpreendentes. Dependendo da condição de reação utilizada foi possível obter até 8% de conversão do cicloexano. Além disso, foi observado que os sólidos baseados em molibdato como o **ZA-Mo1** não foram efetivos para essa reação.

A outra reação em que a atividade catalítica do sólido **ZA-W1** foi avaliada, foi na reação de redução MPV entre cicloexanona e isopropanol. Novamente o resultado foi muito promissor, pois foi possível observar o produto da reação de redução da cicloexanona, o cicloexanol, mesmo na presença de peróxido de hidrogênio, um agente oxidante que, se considerarmos um sistema de reação sequencial onde a primeira etapa de reação envolva a oxidação de um substrato orgânico e que o oxidante não seja totalmente consumido, pode

ainda se fazer presente no meio de reação, podendo continuar sendo empregado para manter os processos de oxidação.

É de se destacar que o principal sólido investigado na **Parte II**, o sólido **ZA-W1**, apresentou atividade catalítica tanto na reação de oxidação do cicloexano quanto na reação de redução da cicloexanona e que, desta forma, se constitui em um potencial candidato a atuar como catalisador na reação sequencial Tandem assistida que se buscou investigar nesse trabalho.

## V. REFERÊNCIAS

- [1] M. Lancaster, Principles and Concepts of Green Chemistry. In Green Chemistry: An Introductory Text, 3rd ed., Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2002.
- [2] R. A. Sheldon, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 1437.
- [3] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson, Appl. Catal. A. Gen. 221 (2001) 3.
- [4] R. A. Sheldon, J. Chem. Technol. Biotechnol. 68 (1997) 381.
- [5] T. J. Hurlburt, C. W. Liu, R. Ye, G. A. Somorjai, Top Catal. 61 (2018) 1210.
- [6] J. M. Fraile, N. Garcia, C. I. Herrerias, M. Martin, J. A. Mayoral, ACS. Catal. 2 (2002) 56.
- [7] D. Dolphin, T. G. Traylor, L. Y. Xie, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 251.
- [8] K. M. Mantovani, J. F. Stival, F. Wypych, L. Bach, P. G. P. Zamora, M. L. Rocco, S. Nakagaki, J. Catal. 352 (2017) 442.
- [9] M. J. Jacinto, F. P. Silva, P. K. Kiyohara, R. Landers, L. M. Rossi, ChemCatChem 4 (2012) 698.
- [10] R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, In Green Chemistry and Catalysis – Wiley-VCR, 2007.
- [11] M. Halma, K.A.D.F. Castro, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 310 (2009) 42.
- [12] V. H. A. Pinto, J. S. Rebouças, G. M. Ucoski, E. H. Faria, B. F. Ferreira. R. A. S. S. Gil, S. Nakagaki, Appl. Catal. A. 526 (2016) 9.
- [13] W. Ruixin, J. Weizhou, G. Baojiao, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 7766.
- [14] S. Nakagaki, C. R. Xavier, A. J. Wosniak, A. S. Mangrich, F. Wypych, M. P. Cantão, I. Denicolé, L. T. Kubota, Colloid. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 168 (2000) 261.
- [15] J. Govan, Y. K. Gun'Ko, Nanomaterials 4 (2014) 222.
- [16] G. M. Ucoski, V. H. A. Pinto, G. F. Silva, J. S. Rebouças, R. M. Silva Jr, I. Mazzaro, F. S. Nunes, S. Nakagaki, Microporous Mesoporous Mater. 265 (2018) 84.
- [17] S. Nakagaki, K. M. Mantovani, G. S. Machado, K. A. D. F. Castro, F. Wypych, Molecules 21 (2016) 291.
- [18] T. Omura, R. J. Sato, Biol. Chem. 239 (1964) 2370.
- [19] D. C. R. Mansuy, C. R. Chim. 10 (2007) 392.
- [20] D. Mansuy, P. Battioni, J. P. Battioni, Eur. J. Biochem. 184 (1989) 267.
- [21] D. Mansuy, Ann. Pharm. Fr. 69 (2011) 62.
- [22] L. P. Cook, G. Brewer, W. Wong-Ng, Crystal 7 (2017) 223.
- [23] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 1032.
- [24] S. Qi, M. Xue, G. Zhu, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 6116.
- [25] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C. Su, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 6011.
- [26] I. G. Denisov, T. M. Makris, S. G. Sligar, I. Schlichting, Chem. Rev. 105 (2005) 2253.
- [27] M. Costas, Coord. Chem. Rev. 255 (2011) 2912.



- [28] E. Rose, B. Andrioletti, S. Zrig, M. Quelquejeu-Ethève, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 573.
- [29] E. Baciocchi, M.F. Gerini, A. Lapi, *J. Org. Chem.* 69 (2004) 3586.
- [30] C. Liu, S. Li, W. Pang, C. Che, *J. Am. Chem. Commun.* (1997) 65.
- [31] E. H. Santos, C. Carvalho, C. M. Terzi, S. Nakagaki, *Molecules* 23 (2018) 2796.
- [32] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 191.
- [33] Y. Iamamoto, M. D. Assis, K. J. Ciuffi, H. C. Sacco, L. Iwamoto, A. J. B. Melo, O. R. Nascimento, C. M. C. Prado, *J. Mol. Catal. A Chem.* 109 (1996) 189.
- [34] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 191.
- [35] G. B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A Chem.* 189 (2002) 39.
- [36] U. Schuchardt, W. A. Carvalho, E. V. Spinacé, *Synlett* 10 (1993) 713.
- [37] G. Balavoine, D. H. R. Barton, J. Boivin, A. Gref, N. Ozbalik, H. Rivière, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 1727.
- [38] Y. Yuan, H. Ji, Y. Chen, Y. Han, X. Song, Y. She, R. Zhong, *Org. Process Res. Dev.* 8 (2004) 418.
- [39] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 191.
- [40] M. M. Pereira, L. D. Dias, M. J. F. Calvete, *ACS Catal.* 8 (2018) 10784.
- [41] A. R. Antonangelo, C. G. Bezzu, N. B. McKeown, S. Nakagaki, *J. Catal.* 369 (2019) 133.
- [42] C. C. Guo, X. Q. Liu, Q. Liu, Y. Liu, M.F. Chu, W.Y. Lin, *J Porphyrins Phthalocyanines* 13 (2009) 1250.
- [43] L. A. Oro, E. Sola, In *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis Homogênea*. Universidade de Zaragoza, 2000.
- [44] G. Rothenberg, In *Catalysis: Concepts and Green applications*. Weinheim: Wiley, 2008.
- [45] S. Bailey, F. King, *Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation*, in: *Fine Chem. through Heterogeneous Catalysis 2007*: pp. 438.
- [46] J. H. C. F. Graaw, J. A. Peters, H. van Bekkum, *Synthesis (Stuttg.)* 10 (1994) 1007.
- [47] B. Uysal, B. S. Buyuktas, *Chem. Pap.* 64 (2010) 123.
- [48] H. Zhang, W. Yang, I. I. Roslan, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *J. Catal.* 375 (2019) 56.
- [49] J. R. Ruiz, C. J. Sanchidrián, J. M. Hidalgo, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1036.
- [50] C. J. Sanchidrián, J. M. Hidalgo, J. R. Ruiz, *Appl. Catal., A Gen.* 303 (2006) 23.
- [51] K. Konishi, K. Makita, T. Aida, S. Inoue, *Chem. Commun.* 10 (1988) 643.
- [52] V. F. Ferreira, D. R. Rocha, F. C. Silva, *Rev. Virtual Quim.* 6 (2014) 85.
- [53] A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *ChemSusChem* 7 (2014) 2392.
- [54] W. P. Griffith, N. Morley-Smith, H. I. S. Nogueira, A. G. F. Shoair, M. Suriaatmaja, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Organomet. Chem.* 607 (2000) 146.
- [55] S. E. Alexandra, P. D. Octavian, Z. Rodica, M. I. Cezar, *Catalysts*. 10 (2020) 57.
- [56] I. Dellien, F. M. Hall, L. G. Hepler, *Chem Rev* 76 (1976) 283.



- [57] B. M. Choudary, B. Bharathi, C. V. Reddy, M. L. Kantam, K. V. Raghavan, *Chem. Commun.* (2001) 1736.
- [58] B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 310.
- [59] B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8350.
- [60] A. L. Maciucă, C. E. Ciocan, E. Dumitriu, F. Fajula, V. Hulea, *Catal. Today*. 138 (2008) 33.
- [61] A. L. Maciucă, E. Dumitriu, F. Fajula, V. Hulea, *Appl. Catal. A-Gen.* 338 (2008) 1.
- [62] F. Zigan, R. Rothbauer, *Neues Jahrbuch Fuer Mineralogie. Monatshefte* (1967) 137.
- [63] G. N. Manju, M. C. Gigi, T. S. Anirudhan, *Indian J. Chem. Technol.* 6 (1999) 134.
- [64] G. Centi, S. Perathoner, *Microporous Mesoporous Mater.* 107 (2008) 3.
- [65] G. Fan, F. Li, D.G. Evans, X. Duan, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7040.
- [66] K. A. D. F. Castro, F. Wypych, A. Antonangelo, K. M. Mantovani, A. Bail, G. M. Ucoski, K. J. Ciuffi, T. E. Cintra, S. Nakagaki, *J. Colloid Interface Sci.* 478 (2016) 374.
- [67] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.* 221 (2004) 474.
- [68] H. Zeng, X. Deng, Y. Wang, K. Liao, *AIChE J.* 55 (2009) 1229.
- [69] J. Adler, D. A. Longo, R. F. Kampas, F. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443.
- [70] D. G. Costa, A. B. Rocha, R. Diniz, W. F. Souza, S. S. X. Chiaro, A. A. Leitão, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14133.
- [71] S. R. Lázaro, E. Longo, A. Beltran, J. R. Sambrano, *Quim. Nova* 28 (2005) 10.
- [72] A. V. Radha, P. V. Kamath, C. Shivakumara, *Acta Crystallogr B* 63 (2) (2007), 243.
- [73] C. Cuautli, J.S. Valente, J.C. Conesa, M.V. Ganduglia-Pirovano, J. Ireta, *J. Phys. Chem. C* 123 (14) (2019) 8777.
- [74] S. R. Tavares, C. Carvalho, K. M. Mantovani, F. Wypych, S. Nakagaki, A. A. Leitao, *Appl. Clay Sci* 185 (2020) 105410.
- [75] S. R. Tavares, S. Nakagaki, F. Wypych, A. A. Leitão, *Appl. Clay Sci.* 143 (2017) 220.
- [76] F. Wypych, S. Nakagaki, G. S. Machado. *Prog. Coll. Pol. Sci. S* (2015) 6526.
- [77] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J. Phys. Condens. Matter*. 21 (2009) 395502.
- [78] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 136 (1964) 864.
- [79] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133.
- [80] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [81] P. M. Panchmatia, B. Sanyal, P. M. Oppeneer, *Chem. Phys.* 343 (1) (2008) 47.
- [82] M. Methfessel, A. T. Paxton, *Phys. Rev. B.* 40 (1989) 3616.
- [83] M. Halma, K. A. D. F. Castro, C. Taviot-Gueho, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.* 257 (2) (2008) 233.

- [84] M. Halma, K. A. D. F. Castro, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A Chem.* 310 (1) (2009) 42.
- [85] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [86] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 113 (22) (2000) 9901.
- [87] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138.
- [88] R. Huszánka, O. Horváth, *Chem. Commun.* 0 (2005) 224.
- [89] W. Zheng, N. Shan, L. Yu, X. Wang, *Dyes Pigments* 77 (2008) 153.
- [90] G. M. Ucoski, K. A. D. F. Castro, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, J. A. Marques, F. S. Nunes, S. Nakagaki, *Appl. Catal., A* 404 (2011) 120.
- [91] M. Zerner, M. Gouterman, H. Kobayashi, *Theoret. Chim. Acta.* 6 (1966) 363.
- [92] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 4128.
- [93] R. F. Pasternack, P. R. Huber, P. Boyd, G. Engasser, L. Francesconi, E. Gibbs, P. Fasella, G. C. Venturo, L. C. Hinds, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4511.
- [94] L. Bolzonello, M. Albertini, E. Collini, M. Di Valentin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 27173.
- [95] J. Demel, K. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 5154.
- [96] K. A. D. F. Castro, M. Halma, G. S. Machado, G. P. Ricci, G. M. Ucoski, K. J. Ciuffi S. Nakagaki, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 1329.
- [97] K. A. D. F. Castro, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, F. Wypych, S. Nakagaki, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 129.
- [98] A. Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, *Expanded clays and others microporous solids*. Ed. by Ocell, Springer: New York. 2 (1992) 108.
- [99] F. Cavani, F. Tririro, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [100] C. M. Becker, A. D. Gabbardo, F. Wypych, S. C. Amico, *Composites Part A*. 42 (2011) 196.
- [101] W. Nam, H. J. Lee, S. Y. Oh, C. Kim, H. G. Jang, *J. Inorg. Biochem.* 80 (2000) 219.
- [102] Y. M. Goh, W. Nam, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 914.
- [103] S. Nakagaki, G. S. Machado, M. Halma, A. A. S. Marangon, K. A. D. F. Castro, N. Mattoso, F. Wypych, *J. Catal.* 242 (2006) 110.
- [104] M. J. F. Calvete, M. Pinheiro, L. D. Dias, M. M. Pereira, *ChemCatChem* 10 (2018) 3615.
- [105] A. A. Guedes, J. R. L. Smith, O. R. Nascimento, D. F. C. Guedes, M. D. Assis, *J. Braz. Chem. Soc.* 16, 4 (2005) 835.
- [106] N. M. R. Martins, A. J. L. Pombeiro, L. M. D. R. S. Martins, *Catal. Commun.* 125 (2019) 15.
- [107] D. Mansuy, *Coord. Chem. Rev.* 125 (1993) 129.
- [108] J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo, B. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2884.
- [109] A. B. McQuarters, M. W. Wolf, A. P. Hunt, N. Lehnert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 4750.

- [108] A. T. Papac  dero, L. A. Rocha, B. L. Caetano, E. Molina, H. C. Sacco, E. J. Nassar, Y., Martinelli, C. Mello, S. Nakagaki, K.J. Ciuffi, *Colloids Surf. A* 275 (2006) 27.
- [109] G. S. Machado, G. G. C. Ar  zaga, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Cat* 274 (2010) 130.
- [110] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G. G. C. Ar  zaga, F. Wypych. *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 417.
- [111] X. Xue, F. Yu, B. Peng, G. Wang, Y. Lv, L. Chen, Y. Yao, B. Dai, X. Guo, *Sustain. Energ. Fuels* 3 (2019) 237.
- [112] A. Bordoloi, A. Vinu, S. B. Halligudi, *Appl. Catal. A.* 333 (2007) 143.
- [113] N. Weinstock, H. Schulze, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 5063.
- [114] S. S. Chan, I. E. Wachs, L. L. Murrell, *J. Catal.* 90 (1984) 150.
- [115] V. R. R. Cunha, P. A. D. Petersen, M. B. Gon  alves, H. M. Petrilli, C. T. Gueho, F. Leroux, M. L. Temperini, V. L. Constantino, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1415.
- [116] J. T. Klopogge, L. Hickey, R. L. Frost, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 967.
- [117] N. Mao, C. H. Zhou, D. S. Tong, W. H. Yu, C. X. C. Lin, *Appl Clay Sci.* 144 (2017) 60.
- [118] H. Zhang, L. Zhang, L. Hu, S. Huang, Z. Jin, M. Zhang, X. Huang, J. Lu, S. Ruan, Y. J. Zeng, *Dalton Trans.* 48 (2019) 426.
- [119] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, A. Dijksman, *Catal. Today* 57 (2000) 157.
- [120] R. A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt. *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 485.
- [121] S. S. C. Pushparaj, C. Forano, V. Pr  vot, A. S. Lipton, G. J. Rees, J. V. Hanna, U. G. Nielsen, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 27695.
- [122] N. Iyi, H. Yamada, *Chem. Lett.* 39 (2010) 591.
- [123] T. Hibino, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2014) 5311.
- [124] N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, K. Kitamura, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2926.
- [125] N. Iyi, K. Fujii, K. Okamoto, T. Sasaki, 35 (2007) 218.
- [126] A. Davant  s, G. Lef  vre, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 12922.
- [127] A. Davant  s, D. Costa, G. Lef  vre, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 12356.
- [128] C. Arda  , F. Frau, E. Dore, P. Lattanzi *Appl. Clay. Sci* 65-66 (2012) 128.
- [129] J. T. Klopogge, L. Hickey, R. L. Frost, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 967.
- [130] E. Gardner, T. J. Pinnavaia, *Appl. Catal. A-Gen* 167 (1998) 65.
- [131] G. Busca, *J. Raman Spectrosc* 33 (2002) 348.
- [132] J. Twu, P. K. Dutta, *Chem. Mater.* 4 (1992) 398.
- [133] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinac  , E. L. Pires, *Appl. Catal. A-Gen.* 211 (2001) 1.
- [134] G. K. B. Ferreira, K. A. D. F. Castro, G. S. Machado, R. R. Ribeiro, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, J. A. Marques, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal.* 378 (2013) 263.
- [135] G. S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Colloid. Interf. Sci.* 377 (2012) 379.

- [136] F. M. P. R. van Laar, D. E. De Vos, F. Pierard, A. K. Mesmaeker, L. Fiermans, P. A. Jacobs, *J. Catal.* 197 (2001) 139.
- [137] L. J. Csányi, I. Horváth, Z. M. Galbács, *Transition Met. Chem.* 14 (1989) 90.
- [138] V. Nardello, J. Marko, G. Vermeersch, J. M. Aubry, *Inorg. Chem* 34 (1995) 4950.
- [139] B. Sels, D. De Vos, M. Buntinx, F. Pierard, A. K. Mesmaeker, P. Jacobs, *Nature* 400 (26) (1999) 855.
- [140] M. Bagherzadeh, M. Amini, A. Ellern, L. K. Woo, *Inorg. Chem. Commun.* 15 (2012) 52.
- [141] I. L. Mattos, K. A. Shiraishi, A. D. Braz, J. R. Fernandes, *Quim. Nova* 26 (3) (2003) 273.
- [142] V. C. D. Santos, K. Wilson, A. F. Lee, S. Nakagaki, *Appl. Catal. B-Environ* 162 (2015) 75–84.